

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lyon

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel-Vital MATHIEU

Licencié ès Sciences Physiques

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Attaché de Recherches au C.N.R.S.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'Etude des gels d'alumine désorganisée.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 7 Novembre 1955 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTE		Président
J. COLONGE		} Examinateurs
R. PARIS		

LYON
IMPRIMERIE SIBLAT
32, Rue Molière
1956

N° d'ordre 214.

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lyon

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Michel-Vital MATHIEU

Licencié ès Sciences Physiques

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Attaché de Recherches au C.N.R.S.



PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'Etude des gels d'alumine désorganisée.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 7 Novembre 1955 devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE *Président*

J. COLONGE
R. PARIS } *Examineurs*

LYON
IMPRIMERIE SIBILAT
32, Rue Molière
1956

Université de Lyon - Faculté des Sciences

Doyen Honoraire

M. LONGCHAMBON, O. *, , Médaille de la Résistance,  I., .

Professeurs Honoraires

MM. DULAC, O. *,  I.

VANEY, *,  I., .

FROMAGEOT,  I.

MM. LOCQUIN, *,  I., Correspondant
de l'Institut.

DE LARAMBERGUE,  A.

Doyen

M. DOUIN, O. *,  I. c

Assesseur

M. EYRAUD, *,  I.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, O. *, , Médaille Résistance,  I., , *Minéralogie.*

DOUIN, O. *,  I., *Botanique.*

SOLLAUD, *,  I., *Zoologie.*

DEJARDIN, O. *,  I., *Physique Générale.*

EYRAUD, *,  I., *Calcul différentiel et intégral.*

THIFAUD,  I., *Physique atomique.*

THORAL,  I., *Géologie.*

DŒUVRE,  I., *Chimie organique.*

CORDIER, *,  I., Chevalier du Mérite Agricole, , *Physiologie.*

KÜHNER,  I., *Botanique.*

PRETTRE, *,  I., *Chimie industrielle.*

AUMÉRAS,  I., *Chimie.*

COURTY,  A., *Chimie-Physique.*

COLONGE,  I., *Chimie.*

PARIS, *Chimie minérale.*

JANIN, *Physique.*

MALÉCOT,  I., *Mécanique rationnelle.*

MENTZER, *Chimie biologique.*

FLANDRIN, *Géologie appliquée.*

BERNARD,  A., *Physique.*

VIRET, *,  I., *Géologie.*

MOUSSA, *Physique.*

BRACONNIER, *Mathématiques.*

WAUTIER, *Zoologie.*

NIGON, *Zoologie.*

Maître de Conférences honoraire

M. MOURIER DES GAYETS,  I., Chevalier du Mérite Agricole.

Maîtres de Conférences

MM. CUEILLERON, *Chimie.*

MM. CHOPIN, *Chimie biologique.*

BOUTILLIER, *Minéralogie.*

GAUTHIER (H.), *Géologie.*

BOIDIN, *Botanique.*

JAFFARD, *Mathématiques.*

Chargés de cours complémentaires

MM. DUBAY, *,  I., *Astronomie et Physique supérieure.*

M^{me} FIASSON, *Zoologie.*

MM. MESNARD, *Physique.*

PENNANEAC'H, *Mathématiques.*

GAUTHIER (J.), *Chimie.*

DAVID (L.), *Géologie.*

LAVIOLETTE, *Zoologie.*

STRIFFLING, *Météorologie.*

MAZENOT, *Géologie.*

MURET, *Botanique.*

FIASSON, *Zoologie.*

TRANCHAT, *Physique.*

Secrétaire

M. ROUX,  I.

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur Marcel PRETTRE

Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon

HOMMAGE RESPECTUEUX ET RECONNAISSANT

A MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Introduction

L'étude des solides intéressant la catalyse et autres phénomènes liés aux actions d'interface solide-fluide a souvent été abordée par l'examen direct de l'activité. Une masse d'observations souvent fragmentaires d'ailleurs, a été ainsi accumulée depuis près d'un siècle, sans cependant permettre l'exégèse du phénomène catalytique. Le développement des méthodes physicochimiques appropriées à l'étude de la structure et de la texture des solides a permis de constater l'incohérence de ces travaux. Il est apparu clairement que la connaissance de la structure intime du solide utilisé dans une réaction catalytique est indispensable à toute explication du mécanisme de cette réaction. De plus, la chimie purement préparative des masses de contact ne peut être négligée et demande une étude approfondie souvent assez délicate.

De nombreux chercheurs ont en effet attiré l'attention sur le fait que des variations dans les conditions de préparation d'un solide A utilisé ensuite à l'élaboration d'un solide actif B, peuvent influencer beaucoup sur les propriétés catalytiques de ce dernier. Huttig (1) appelle ce phénomène le « souvenir de l'échantillon ». Toutefois, il ne faut pas oublier que les recherches susceptibles d'élucider un tel phénomène sont tributaires des conceptions sur le solide minéral et des techniques d'investigation. Il a donc fallu attendre les développements nécessaires dans cette branche de la chimie physique et ce n'est que vers 1912 qu'une chimie des réactions à l'état solide vit le jour. Enfin, vers 1930, les idées et résultats acquis sur le solide minéral commencent à être transposés au domaine du catalyseur. Ainsi, Fricke et ses collaborateurs (2), étudiant l'enthalpie des solides, on été amenés peu à peu à élargir leur domaine d'investigation : leur préoccupation principale devient alors la définition des solides dits « actifs ».

Les principes d'étude des catalyseurs en tant que solides minéraux n'ont été clairement définis que très récemment, entre autres, par Prettre (4) au colloque de cinétique hétérogène à Lyon en 1949. Nous croyons utile de les résumer ici : évolution des phases et surtout analyse précise des processus au cours desquels apparaissent à la fois les phases, leur interface, et les propriétés de cette dernière puisque l'activité du solide est intimement liée à ces évolutions. Une connais-

sance exacte de l'interface ne saurait être obtenue sans une étude des phénomènes qui provoquent les altérations nécessaires pour obtenir un solide actif. Il faut donc préciser les conditions et les effets de tout traitement. Les méthodes employées dans ce but doivent viser simultanément trois objectifs :

— définir la composition chimique du solide à chaque instant et établir le bilan de toute évolution modifiant cette composition ;

— caractériser les phases formant ce solide, non seulement quand il est devenu un catalyseur mais d'un bout à l'autre de son procédé de fabrication ;

— rassembler le maximum d'informations sur l'interface du solide et ses propriétés, en entendant par là, non pas tant le comportement de cette interface vis-à-vis du système catalysé, que les propriétés intrinsèques de la surface elle-même.

Le programme ainsi défini est sans doute très vaste et il est évident que l'emploi de méthodes isolées ne suffit plus. En effet, malgré les perfectionnements possibles, chaque technique donne des renseignements limités à certains aspects du catalyseur, et seuls les résultats obtenus par la conjugaison de plusieurs méthodes peuvent être tenus pour valables. Pour aller plus loin, de nouvelles techniques seraient nécessaires, notamment dans le domaine de la structure électronique des solides, sans parler de la nécessité d'adapter les diverses méthodes existantes à chaque problème particulier.

Nous croyons cependant qu'il est possible, avec un nombre relativement limité de techniques, de donner d'un solide actif une description qui ne s'écarte pas trop des exigences formulées plus haut. En effet, un certain nombre de travaux sur les gels de silice (5), les gels mixtes de silice-alumine (6), les hydroxydes (7) et carbonates basiques de nickel (8), etc., exécutés conformément à ces idées, nous apprennent que la mise en œuvre simultanée de l'analyse chimique, des méthodes de la chimie préparative, de l'analyse thermo-gravimétrique, des méthodes d'adsorption et de la diffraction des rayons X, est indispensable mais également suffisante pour un premier examen. Les informations ainsi recueillies permettent dans bien des cas de définir assez correctement l'échantillon pour assurer la reproductibilité d'un protocole de fabrication et la comparaison de produits préparés différemment.

Au Laboratoire, les travaux antérieurs de Blanchin (9) et Petitjean (10) avaient précisé dans quelles conditions les hydrates d'alumine cristallisés fournissent par déshydratation partielle ou pratiquement totale, des adsorbants et catalyseurs. Le but de notre travail, résumé dans cet exposé, a été d'étendre ces investigations aux aluminates hydratés, mal organisés, assez fréquemment décrits dans la littérature et souvent qualifiés de gels.

Le terme de gel était utilisé à l'origine par Graham (11) pour décrire toute matière coagulée ; à présent, il est généralement employé dans un sens plus restreint, mais aucun accord n'existe sur son utilisation exacte en chimie minérale. Weiser (12), à partir d'un examen de la littérature et de ses propres travaux, conclut qu'un changement graduel dans les conditions de préparation est responsable de la formation d'un gel ou d'un précipité gélatineux à partir d'une même substance minérale, et par conséquent, qu'aucune limite nette ne peut être tracée entre les deux.

En raison de cette incertitude concernant leurs caractères structuraux propres, les nombreux essais de classification des gels n'ont guère donné satisfaction et ont été abandonnés. Cependant, certaines classifications basées sur l'aspect externe ou l'aptitude au gonflement des gels, présentent quelque intérêt. Ainsi, la plupart des gels minéraux adsorbent les solvants sans changement appréciable de volume.

Le terme de « xérogel » proposé par Freundlich (13) est souvent utilisé pour désigner un gel séché suffisamment pour présenter l'aspect externe d'un solide « sec », bien que sa teneur en eau adsorbée puisse atteindre 50 %.

Les méthodes les plus générales d'obtention des gels sont basées sur des réactions conduisant à la précipitation de solides insolubles. L'apparition d'une nouvelle phase solide ne conduit cependant pas toujours à un gel. La précipitation peut aussi bien engendrer un solide granulaire, un gel, une dispersion colloïdale ou tout stade intermédiaire entre deux des trois états précédents.

Un grand nombre d'observations concernant l'apparition d'un précipité à partir d'une solution, fait admettre qu'une certaine résistance a dû être vaincue pour rendre possible la séparation solide-liquide. Il a été établi expérimentalement qu'une sursaturation précède l'apparition de la phase solide qui est amorcée par un germe dont la nature et l'origine sont mal connues. De même, une croissance préférentielle se produit sur certains des fragments pré-existants.

A partir de ces idées, Von Weimarn (14) formule l'hypothèse suivante : la vitesse de croissance des germes est déterminée par un équilibre entre la pression de précipitation proportionnelle à la sursaturation et la résistance à la précipitation proportionnelle à la solubilité du cristal grossier. De plus, le développement d'une structure bien organisée demande un certain temps. Ainsi, dans les solutions très diluées, les vitesses de formation des germes et de croissance des cristaux sont petites, la substance précipitée aura donc tendance à acquérir une forme hautement organisée. En solution concentrée, au contraire, les réactions peuvent entraîner une forte sursaturation, une grande vitesse de formation des germes, et une séparation très rapide de la phase solide avec une croissance moins ordonnée des particules.

Von Weimarn a ainsi préparé, sous forme de gels ou de précipités gélatineux, des substances minérales comme le sulfate de baryum ou le chlorure de sodium, qui étaient considérées jusqu'alors comme des précipités typiquement cristallins. La structure fine de la phase solide fraîchement précipitée, dépend non seulement de la substance elle-même, mais encore des conditions extérieures et du milieu dans lequel elle est formée.

Mais cette théorie néglige de nombreux facteurs, tels que l'adsorption de la solution, la formation de complexes ou de sels basiques intermédiaires, la variation de solubilité avec la grandeur des particules primaires, l'agitation, etc. Malheureusement, très peu de progrès ont été faits dans ce domaine. De nombreuses variables interdépendantes, souvent inappréciables, combinent leurs effets pour déterminer la structure et les propriétés chimiques des gels. Par exemple, la formation de sels basiques qui se transforment lentement par un excès de réactifs (le facteur temps intervient alors comme variable), influence la vitesse de croissance des particules. Mais le nombre des résultats actuellement rassemblés sur ce sujet est encore trop faible pour espérer fonder sur eux une interprétation générale.

Ainsi, il est impossible de rapprocher l'alumine qui précipite souvent à l'état de monohydrate ou de trihydrate définis, de la silice dont les précipités résultent d'une condensation entre molécules d'acide orthosilicique et ne répondent jamais à une formule stoechiométrique d'hydrate.

*
* *

Selon la nature des gels, leur déshydratation peut s'effectuer suivant un processus plus ou moins complexe. En effet, trois sortes d'eau sont à considérer : l'eau libre ou de gonflement, l'eau retenue par adsorption et capillarité dont la tension de vapeur peut être inférieure à celle de la précédente, et enfin, l'eau liée chimiquement dénommée eau de constitution. Le changement de volume qui accompagne le départ de l'eau non liée chimiquement a une profonde influence sur la texture des produits résultants. A température plus élevée, l'enlèvement de l'eau de constitution provoque un ou plusieurs changements de phase (par exemple : la déshydratation d'un hydroxyde).

Kistler (15) remplace l'eau de gonflement et d'adsorption par une succession de solvants organiques, le dernier étant évaporé en-dessous du point critique. De cette manière, les forces très attractives du ménisque du corps évaporé ont sans doute disparu et le collapse de la texture doit être évité. Dans de tels gels, appelés « aérogels », il est probable que la texture originelle est préservée.

Le gel est le résultat de l'aggrégation de petites particules existant dans le sol. Les particules peuvent, soit préserver leur individualité dans le cas des gels friables, soit adhérer très solidement les unes aux autres, et le gel présente alors une très grande dureté. Le mode final de liaison et la nature des ponts responsables de la rigidité varient avec la substance et les caractéristiques des agrégats.

La structure des gels est souvent cristalline, quelquefois amorphe ou pseudo-amorphe. La nature des différentes formes cristallines produites dans les premiers stades de la précipitation, leurs changements au cours du temps, c'est-à-dire leur « vieillissement » et leur évolution lors du séchage, doivent être précisés dans toute étude de gels.

La texture des gels est sans doute un édifice tridimensionnel, assez souvent feuilleté, avec des espaces vides appelés pores, plus ou moins accessibles aux molécules de gaz et pouvant être interconnectées par des passages étroits. Les dimensions et la forme des pores doivent être largement déterminées par la forme, les dimensions et le mode d'aggrégation des particules primaires. On distingue arbitrairement les macropores de dimension caractéristique, souvent appelée rayon, supérieure à 1 000 angstroms, et les plus petits dénommés micropores.

La méthode la plus fructueuse d'étude de la texture est la détermination de l'isotherme d'adsorption d'un gaz à une température inférieure au point critique. Elle permet de calculer la surface spécifique, le volume des pores et même la distribution des dimensions caractéristiques des micropores. La distribution du rayon dans la région des macropores est plus délicate, seule la porosimétrie au mercure sous pression a fourni jusqu'à présent une méthode d'approche encore insuffisante. Quant à la forme des pores, malgré quelques interprétations basées sur le phénomène d'hystérésis que révèle l'isotherme de désorption d'un gaz (16), elle est totalement inaccessible aux moyens actuels d'investigation.

En définitive, les gels sont considérés comme des systèmes colloïdaux qui, en dépit d'une teneur importante en liquide, ont quelques propriétés des solides : forme définie, rigidité, élasticité, souvent aussi une structure et une texture plus ou moins définies.

* *
*

Avant d'entreprendre tout exposé des travaux scientifiques antérieurs ou de nos propres recherches sur les gels d'alumine et leurs produits de dissociation thermique, il semble nécessaire de définir les hydrates d'alumine et les produits qu'engendre la déshydratation de chacun d'eux.

On connaît quatre hydrates cristallins de l'alumine correspondant à deux degrés d'hydratation. Si l'on utilise la classification minéralogique généralement adoptée à l'heure actuelle, ce sont :

- les monohydrates $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$: boehmite et diaspore ;
- les trihydrates $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$: hydrargillite et bayerite.

La boehmite, constituant principal des bauxites européennes, est obtenue soit à l'état bien cristallisé par autoclavation d'un trihydrate avec une solution alcaline diluée (17), soit sous forme de gels microcristallins par action d'une base sur un sel d'aluminium ou d'un acide sur un aluminat (18).

Le diaspore, variété minérale peu courante, le plus souvent mélangé aux oxydes d'autres métaux (Fe et Si), n'a été obtenu au laboratoire que par des procédés très spéciaux impliquant le recours aux pressions élevées (19).

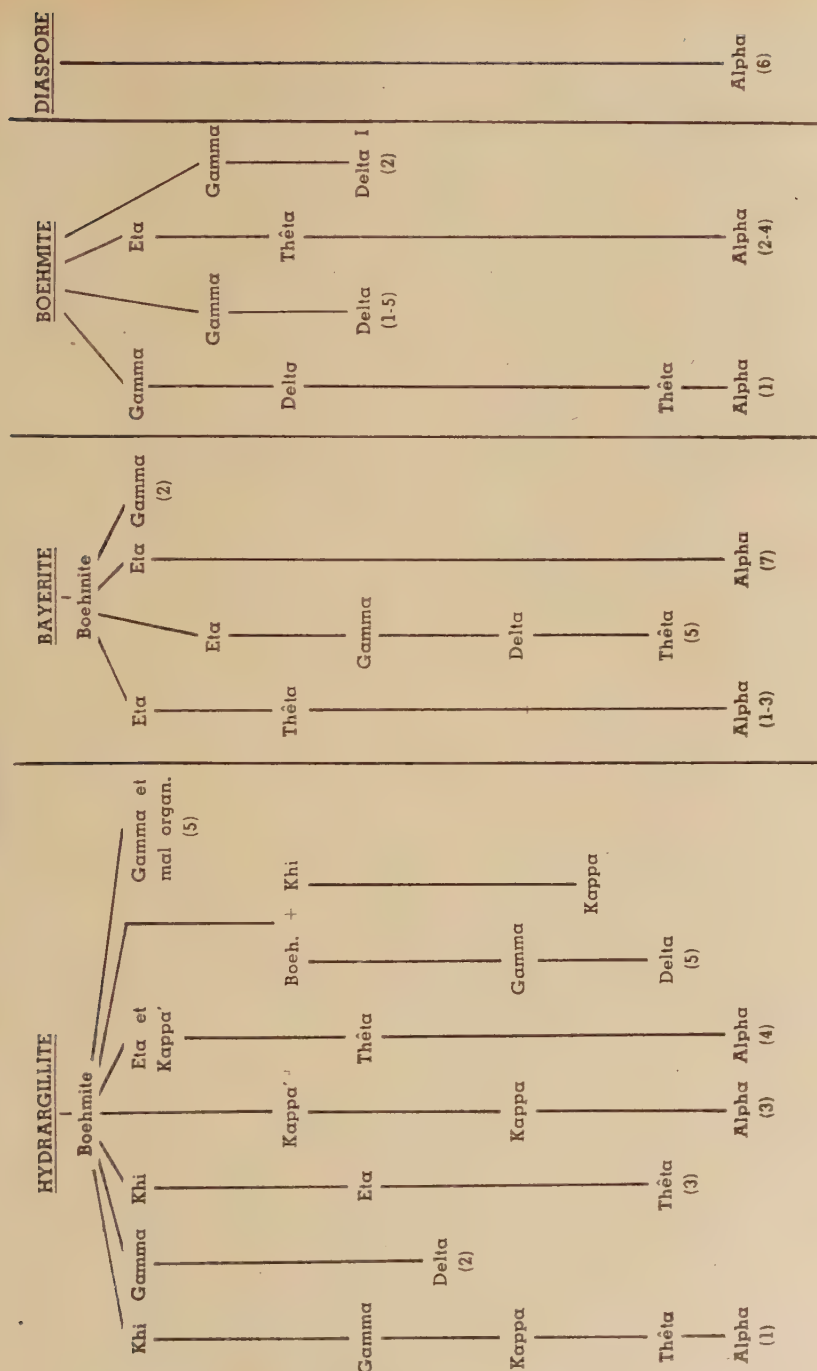
L'hydrargillite appelée aussi gibbsite par de nombreux auteurs anglo-saxons, est le constituant principal des bauxites de l'Arkansas. La méthode classique d'élaboration est l'hydrolyse d'une solution d'aluminat de sodium dans les conditions du procédé Bayer (20).

La bayérite est considérée comme un trihydrate métastable. Il n'est obtenu que par voie chimique : action du gaz carbonique à la température ordinaire sur une solution d'aluminat de soude (21).

Soumis à des traitements thermiques, ces hydrates, avant d'engendrer l'alumine *alpha* ou corindon, seule variété stable d'alumine anhydre, donnent naissance à une série d'états faiblement ou non hydratés appelés oxydes de transition. L'organisation cristalline de ces oxydes est assez variable et généralement défectueuse.

Ces différents oxydes et leur évolution successive sont exposés dans le tableau I. Ce tableau montre que la filiation n'est pas toujours univoque et appelle quelques remarques. Stumpf et ses collaborateurs (22) ont appelé *éta* la modification correspondant à l'ancienne phase *gamma* (supposée spinelle) que d'autres auteurs (23, 100, 101-102) continuent à désigner sous ce dernier terme. Ces mêmes auteurs se refusent à faire une distinction entre la forme *éta* et la forme *gamma* de Stumpf. En effet, si on étudie les diagrammes de rayons X publiés pour ces deux phases (21, 22), (diagrammes qui ne concordent d'ailleurs pas entièrement), on constate de grandes similitudes. On peut remarquer que la phase *gamma* est mieux cristallisée et que son diagramme est un peu plus riche en raies. Toutefois, en étudiant la décomposition d'un gel de boehmite, Blanchin et Imelick ont obtenu toute une série de diagrammes caractérisant une très lente organisation d'une phase qui présente les raies de l'alumine *éta*. Les alumines obtenues à basse température donnent des raies très floues, dont quelques-unes ne peuvent être décelées que

TABLEAU I



L'alumine Gamma de l'ALCOA correspond à la forme Delta de Rooksby et les alumines Eta et Khi à la forme Gamma de cet auteur.

- | | |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| (1) Stumpf et collaborateurs (22) | (5) Tertian, Papée et Charrier (24) |
| (2) Rooksby (23) | (6) Tous les auteurs |
| (3) Thibon et collaborateurs (21) | (7) Petitjean (10) |
| (4) Blanchin, Imelik et Prettre (9) | |

par la présence d'un léger voile. En prolongeant le chauffage isotherme ou en augmentant la température, l'organisation s'affirme, accompagnée d'un faible changement dans l'intensité et la largeur des raies. Cette évolution semble être continue et c'est ainsi que ces auteurs parlent d'alumine *éta* bien et mal cristallisée. Leur alumine *éta* bien cristallisée correspondrait à l'alumine *gamma* observée dans la décomposition de la boehmite cristallisée (88), tandis que leur alumine *éta* mal cristallisée correspondrait à l'alumine *éta* de Thibon et ses collaborateurs (21). Cependant, de récents travaux montrent que l'analyse d'autres propriétés chimiques et physiques de ces phases donne un critère plus sûr d'identification que les diagrammes de rayons X (99).

Enfin, il faut remarquer que la phase *kappa prime* a été reconnue comme étant un mélange d'alumine *éta* et d'alumine *khi* (101). En résumé, les filiations indiquées par les divers auteurs sont moins divergentes qu'on pourrait le penser. Toutefois, il reste que la non concordance des phases observées dépend de l'état d'organisation du solide initial et surtout du mode de décomposition employé. On ne saurait donc attendre un accord des résultats que si les conditions de traitement et les produits de départ sont rigoureusement identiques.

*
* *

A côté des hydrates d'alumine cristallisés, il existe toute une gamme de précipités plus ou moins organisés, comme le gel microcristallin de boehmite ou la pseudo-boehmite. Ces gels d'alumine ont fait l'objet de nombreux travaux, soit dans un but analytique, soit au cours des études sur la précipitation des hydrates d'alumine, soit encore, plus récemment, dans l'espoir d'obtenir des adsorbants et catalyseurs, un désordre du réseau cristallin étant, en général, favorable à un développement et à l'exaltation des propriétés d'interface.

Les gels d'alumine furent d'abord considérés comme des composés stoechiométriques d'alumine et d'eau. Très riches en eau, ils auraient dû correspondre à toute une série de polyhydrates: hexahydrates obtenus par précipitation d'une solution d'un sel d'aluminium par une base puis soumis à un froid intense (25), pentahydrates résultant de l'action de l'air humide sur l'aluminium amalgamé (26), trihydrates préparés par électrolyse d'une solution d'alun (27) dihydrates isolés après ébullition prolongée d'un gel (28) ou précipités à chaud par action de la potasse sur une solution de sulfate d'aluminium (29).

Crum (30) prépare un gel par hydrolyse d'acétate basique d'aluminium et croit retrouver par évaporation le dihydrate de Saint-

Gilles. Ces travaux font conclure à des formes de gels polyhydratés, mais aucune preuve n'est apportée du caractère monophasé de ces « hydrates ».

Pour Van Bemmelen (32), les gels ne seraient que des mélanges d'alumine et d'eau, leur courbe de déshydratation ne présentant aucune discontinuité caractéristique de la dissociation d'un hydrate défini. Cette hypothèse pourrait paraître confirmée par les mesures de susceptibilité magnétique de Pascal (33), mais la loi d'additivité ne permet pas en réalité de trancher le problème.

Dans une étude sur les gels d'alumine obtenus par précipitation d'ions d'aluminium par l'ammoniaque en excès, Willstatter (34) constate des différences de constitution chimique et établit les conditions précises pour l'obtention d'un type donné. Les gels initialement amorphes sont constitués de polyhydroxydes de formule :

$n \text{ Al(OH)}_3 - (n - 1) \text{ H}_2\text{O}$, n variant de 1 à 8. Leur aspect externe, leur structure et la solubilité dans les solutions acides diluées varient considérablement au cours du vieillissement.

Kohlschütter et ses collaborateurs, étudiant les gels obtenus par précipitation d'ions aluminium au moyen de l'ammoniaque (35), par électrolyse d'une solution diluée de sel avec anode d'aluminium (36) et par réaction de l'aluminium amalgamé avec l'eau (37), retrouvent la gamme d'hydroxydes de Willstatter. Mais ils sont parmi les premiers à recourir à des études aux rayons X afin de préciser leur structure. La forme initiale *Alpha* est amorphe. Dans le produit intermédiaire de l'évolution dénommé *Bêta*, une structure boehmite commence à apparaître. La forme finale *Gamma* est un mélange de boehmite et de bayérite. Ce schéma de préparation et vieillissement est confirmé par de nombreux travaux (38, 39, 40, 41, 42).

Du fait de l'évolution des conceptions sur les gels, Weiser et Milligan (43) ne considèrent plus les précipités gélatineux d'oxydes hydratés comme des corps polymérisés ou des produits de condensation résultant de l'élimination d'eau à partir d'hydroxydes hypothétiques, mais comme des agglomérats de cristaux extrêmement fins d'hydroxydes ou d'hydrates d'oxydes, qui peuvent retenir de grandes quantités d'eau par adsorption et capillarité. Ainsi, le précipité formé par addition d'ammoniaque à une solution d'un sel d'aluminium est constitué de boehmite. Par vieillissement, la bayérite métastable se forme spontanément, puis elle se transforme en hydrargillite. Les gels fraîchement formés seraient donc des agglomérats de petits cristaux d'un de ces trois hydrates définis ou des mélanges en quantité variable des mêmes hydrates, mélanges dont la composition dépend des conditions de préparation.

Weiser et ses collaborateurs (44) ont précipité l'alumine à partir de solutions de nitrate, sulfate et chlorure d'aluminium au moyen d'une base minérale, en limitant à différentes valeurs le pH de fin de précipitation. Seul, le solide obtenu à partir du sulfate en arrêtant

l'addition de base à un pH égal à 5,5, accuse aux rayons X la présence d'un sel basique. Avec les deux autres sels, les précipités isolés au même pH final sont des gels amorphes ayant une teneur plus ou moins forte en anions. Ceux-ci ne seraient pas liés sous forme de sels basiques ou de complexes de Werner, mais pourraient être adsorbés en quantité dépendant de la dimension et des caractères physiques des particules primaires (43).

Funaki (45) et Jdanov (46) mentionnent que les solides initialement mal cristallisés obtenus par précipitation d'ions aluminium en milieu ammoniacal se transforment progressivement en boehmite, puis en bayérite, quand on les maintient en contact avec les eaux mères à la température ordinaire.

Calvet et ses collaborateurs (47) signalent également la formation de gels amorphes riches en anions du sel d'aluminium mis en œuvre, quand la précipitation est faite à pH peu élevé. Ils constatent que le degré d'organisation s'améliore en même temps que la teneur en anions étrangers décroît au fur et à mesure que le pH de fin de précipitation prend une valeur plus élevée.

Thiessen et Thater (48) observent l'apparition de gels amorphes puis de bayérite par hydrolyse en phase aqueuse d'alcoolates d'aluminium. Teichner (49) reprenant les travaux d'Adkins (50), hydrolyse le méthylate d'aluminium par l'air saturé de vapeur d'eau, les gels obtenus sont amorphes. On distingue cependant sur les clichés de diffraction X de ces gels, trois halos larges et flous à 4,5, 2,3 et 1,45 angstroms, qui sont aussi décelables dans les diagrammes des gels obtenus aux pH peu élevés.

*
* *

De cet exposé, des travaux scientifiques antérieurs sur les gels d'alumine désorganisée, il ressort que les conditions d'obtention et la morphologie n'ont pas encore été bien précisées. Les difficultés de reproductibilité des opérations de préparation des gels, leur évolution rapide avec le temps (vieillessement) et leur teneur variable en impuretés, sont certainement parmi les raisons principales de ces incertitudes.

Dans ce mémoire, nous nous sommes efforcés d'établir les conditions d'obtention par voie aqueuse de gels d'alumine mal organisée ou amorphe. Nous nous sommes attachés à définir les voies permettant de purifier ces gels tout en conservant leur état désorganisé qui est l'un des objectifs de notre étude. Ces gels mal cristallisés purs ont été soumis à des vieillissements en milieu aqueux de pH variable et les effets de ces vieillissements ont été précisés. Nous avons examiné aussi l'évolution de texture et de structure subie par nos gels, du fait de traitements thermiques et confronté cette évolution à celles

observées lorsque les mêmes traitements sont appliqués aux sels d'aluminium utilisés pour préparer nos gels désorganisés impurs. Ayant rencontré au cours de ce travail des alumines de structure encore inédite, nous avons soumis ces solides nouveaux à des examens de diffraction X.

Ces travaux ont été effectués au laboratoire de chimie industrielle de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur Prettre. Qu'il nous permette de lui dire la profonde gratitude que nous lui devons pour les conseils éclairés, judicieux et toujours si bienveillants qu'il a su nous prodiguer tout au long de nos recherches.

Nous remercions également très vivement Monsieur le Professeur Laffitte, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Pétroles, d'avoir bien voulu nous parrainer auprès du Centre National de la Recherche Scientifique et d'avoir mis à notre disposition les appareillages et les cadres techniques de son laboratoire de la Sorbonne.

Nous prions Monsieur le Directeur du C.N.R.S. et Messieurs les membres de la Commission de Chimie-Physique de croire à notre profonde reconnaissance pour l'aide matérielle qu'ils nous ont accordée, en subventionnant notre laboratoire et en nous attribuant une allocation d'Attaché de Recherches.

Que Messieurs les Professeurs Colonge et Pâris trouvent ici l'expression de notre gratitude pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'être membres de notre jury.

Il nous est particulièrement agréable de remercier M. Imelik, Maître de Recherches au C.N.R.S., au laboratoire de Chimie Générale de la Sorbonne, pour l'aide efficace qu'il nous a apportée. Monsieur Imelik a effectué toutes les analyses cristallographiques aux rayons X. De plus, nous voulons souligner la part importante qui lui revient dans la critique de nos résultats et dans leur interprétation.

Nous tenons aussi à remercier Monsieur Teichner, Chargé de Recherches au C.N.R.S., qui nous a fait bénéficier de sa connaissance approfondie des phénomènes d'adsorption.

Le concours de nos camarades de laboratoire, particulièrement de Messieurs Eyraud, Trambouze, Perrin et Tran Huu-The, nous a été précieux en maintes occasions et il nous est agréable de leur dire à tous ici notre amicale gratitude.

CHAPITRE PREMIER

Techniques expérimentales

Comme nous l'avons exposé dans l'Introduction, il est nécessaire de suivre simultanément les variations de composition, de texture et de structure du solide au cours des diverses étapes de tout procédé d'élaboration d'une masse catalytique.

Nous nous sommes efforcés de respecter cette règle et d'accumuler le maximum de présomptions suffisamment convergentes, pour aboutir à une description complète, non seulement du catalyseur, mais également des produits intermédiaires formés au cours de la préparation. Pour définir nos solides, nous avons mis en œuvre l'analyse chimique, la thermogravimétrie, la diffraction des rayons X, la spectrographie infrarouge et les techniques d'adsorption des gaz.

Mais à ces techniques d'études expérimentales, s'ajoute évidemment la méthode de préparation des gels qu'il importe de décrire minutieusement puisqu'elle conditionne à elle seule les caractères des solides qu'elle engendre.

METHODE DE PREPARATION DES GELS.

Comme on le verra plus loin, presque tout détail en apparence négligeable du mode d'élaboration d'un gel en milieu aqueux, par exemple, la durée de contact du solide avec une phase aqueuse (eaux mères, eaux de lavage), influe nettement sur la composition chimique du gel, son état d'organisation, son comportement thermique et tous les caractères intéressant son activité superficielle.

Un litre de solution de nitrate d'aluminium contenant 21 g d'ions de ce métal, est additionné à froid d'ammoniaque 10 N, en brassant vigoureusement le mélange. Quel que soit le pH final de

précipitation, l'addition d'ammoniaque se fait à un débit tel que la précipitation dure une heure. Le précipité est immédiatement centrifugé, puis soumis à une série de lavages à l'eau distillée, chaque lavage étant suivi d'une centrifugation. Les lavages cessent quand la dernière eau de lavage n'accuse plus la présence d'ions ammonium au réactif de Nessler, ce qui nécessite généralement pour un précipité de quelques dizaines de grammes, huit lavages exigeant chacun 1 litre d'eau. Chaque lavage dure environ 30 minutes: 10 à 15 minutes d'agitation du précipité avec l'eau, 5 minutes de centrifugation à 4 500 tours/minute et quelques 10 minutes pour l'arrêt de la centrifugeuse. Les gels sont alors séchés à l'étuve à 70° C, puis conservés à la température ordinaire en atmosphère d'humidité constante (43 % — solution saturée de carbonate de potassium de 18 à 25° C).

Le nitrate d'aluminium est un produit Prolabo pur de formule $\text{Al}_2\text{O}_3, 2,95 \text{ N}_2\text{O}_5, 19 \text{ H}_2\text{O}$. L'ammoniaque 10 N a été obtenu par dilution d'une solution d'ammoniaque Prolabo-RP de densité 0,925.

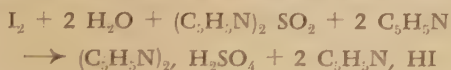
ANALYSE CHIMIQUE.

Dosage des ions NO_3^- et NH_4^+ . — Les ions nitrates ont été dosés par la méthode micro-Devarda (54). Les dosages des ions ammonium ont été effectués dans le même appareil et de la même manière, mais en l'absence d'alliage Devarda. Si bien que seul l'azote se trouvant à l'état ammoniacal est déplacé par la solution chaude et concentrée de soude et entraîné dans la solution acide de titrage.

Dosage du potassium. — Parmi les nombreuses méthodes signalées dans la littérature, nous avons retenu celle utilisant le sodium tétraphénylbore (55) qui s'avère relativement insensible à la présence de grosses quantités d'ions aluminium. Le produit à analyser, environ 1 g, c'est-à-dire contenant de 6 à 12 mg de potassium, est dissous dans l'acide chlorhydrique concentré. Le volume est complété à environ 50 cm³ avec de l'eau. Une solution à 3 % de réactif est ajoutée goutte à goutte, le volume utilisé étant de 1,5 à deux fois la quantité théorique. Après 20 à 30 minutes, le précipité est recueilli sur creuset filtrant de porosité 3. Lavé trois fois à l'eau, puis 5 à 6 fois avec une solution à 1 % de sodium tétraphénylbore en milieu acétique à 1 %. Le précipité est séché à 105-110° C et pesé (56).

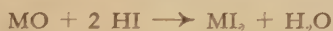
Dosage de l'eau par la méthode K Fischer. — Comme nous l'avons exposé dans l'Introduction, un gel contient différentes sortes d'eau. L'eau totale est déterminée par la « perte au feu » qui est la diminution de poids d'un échantillon ayant subi une calcination en creuset de platine au four électrique à 900° C pendant 4 heures. Les teneurs en constituants volatils autres que l'eau (N_2O_5 , NH_3), ayant été auparavant déterminées par dosage, il est facile de connaître par différence le pourcentage d'eau (eaux de gonflement, d'adsorption et de constitution) des échantillons.

Pour essayer de doser l'eau de gonflement et d'adsorption, nous avons utilisé la méthode K. Fischer. Dans ce dosage, le gel est mis en contact avec une solution d'iode et du complexe gaz sulfureux-pyridine dans l'alcool méthylique anhydre pendant un quart d'heure (57). En présence d'eau, l'iode se réduit en iodure selon la réaction :



L'excès d'iode est titré par de l'alcool méthylique dont la teneur en eau est connue.

Dans la majorité des cas, cette méthode n'est pas applicable au dosage de l'eau non combinée dans les oxydes minéraux, car l'oxygène de ces derniers réagit sur l'acide iodhydrique, même complexé par la pyridine, en libérant une molécule d'eau suivant l'équation :



Par bonheur, les oxydes d'aluminium, de nickel, de plomb et de cuivre sont sans action sur l'acide iodhydrique complexé. Nous avons donc pu déterminer l'eau libre de nos gels (58).

Toutefois, pour certains de nos gels impurs contenant des traces de nitrate, le dosage était faussé du fait de l'oxydation de l'acide iodhydrique par l'ion nitrate.

Les résultats obtenus ont été comparés à ceux fournis par la thermogravimétrie. La teneur en eau déterminée par la méthode K. Fischer est sensiblement égale à la perte de poids résultant du traitement de l'échantillon à 100° C sous vide jusqu'à poids constant.

THERMOGRAVIMETRIE.

Réalisé dans des conditions appropriées, l'enregistrement des pertes de poids de nos gels au cours de traitements thermiques convenablement choisis, nous a permis de connaître l'état de nos échantillons à tout instant, en même temps qu'il rendait aisée la distinction entre molécules d'eau simplement adsorbées et celles entrant dans la constitution des solides minéraux étudiés. Nos gels et leurs produits de déshydratation sont des adsorbants énergiques de la vapeur d'eau et toute exposition à une atmosphère humide entraîne une variation de composition chimique, d'où un risque d'erreur, aussi bien dans le dosage de l'eau totale et de l'eau libre que dans la détermination des caractéristiques texturales. Nous nous sommes donc efforcés d'éliminer cette cause d'erreurs en opérant le plus souvent possible à l'abri de l'air ou en faisant subir aux échantillons, avant tout traitement, une désorption sous vide poussé qui assure l'élimination de toute eau adsorbée (eau libre).

Pour suivre la déshydratation, en fonction de la température, nous avons utilisé deux techniques déjà illustrées au laboratoire par nos prédécesseurs (59).

La première a été désignée sous le nom de thermogravimétrie à vitesse infiniment lente de montée de température. Comme l'a indiqué Teichner (60), les traitements isothermes sous vide jusqu'à poids constant, permettent souvent de distinguer, dans un composé minéral hydraté, l'eau d'adsorption de l'eau de constitution. Ces traitements rendent en effet possible l'estimation du terme ultime d'une évolution se produisant à vitesse limitée, ainsi que la distinction entre deux processus débutant à des températures très proches l'une de l'autre. Dans ce dernier cas, la thermogravimétrie à vitesse finie de montée de température, se montre insuffisante.

Cette méthode nécessite malheureusement une suite d'opérations très longues. Le corps à étudier est placé à la température ambiante, dans une enceinte thermostatique sous vide de 10^{-3} mm de Hg. Des pesées fréquentes permettent de suivre la perte de poids à la température minima où se décèle cette perte et le traitement est poursuivi jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Cet équilibre peut être très long à atteindre, une centaine d'heures par exemple. La température est alors élevée de 10 à 20° C et le même traitement est effectué jusqu'à l'obtention d'un nouvel équilibre. Les expériences sont répétées jusqu'à la fin de la déshydratation. Les résultats ainsi réunis permettent de tracer la courbe de déshydratation en vitesse infiniment lente de montée de température.

A cette technique a naturellement été adjointe la thermogravimétrie en montée linéaire de température d'un emploi beaucoup plus fréquent. La variation de poids du solide est enregistrée en fonction de la température augmentant de façon régulière (8,5° C par minute). Dans ces conditions, l'évolution du solide est très brutale, mais il est cependant possible de définir de façon approximative les domaines de températures auxquelles s'observent des variations notables de poids et d'estimer grossièrement la vitesse des évolutions successives conduisant aux solides exempts de matières volatiles. De plus, les variations de structure et texture qu'entraîne ce traitement bref mais brutal, sont souvent différentes de celles provoquées par la thermogravimétrie en vitesse infiniment lente de montée de température. Ces différences fournissent de nouveaux renseignements sur le produit étudié.

Nous avons effectué ces déterminations à la pression atmosphérique, avec un dispositif inspiré directement de celui de Guichard (61). Il s'agit d'une balance de précision ordinaire sous l'un des plateaux de laquelle est accrochée par un fil métallique une nacelle de quartz. Celle-ci contient l'échantillon et plonge dans un four dont la montée de température est guidée par un régulateur dilatométrique à programme. Pendant la durée de la mesure, le four est balayé par un lent courant d'azote sec.

DIFFRACTION DES RAYONS X.

Des études de structure aux rayons X par la méthode Debye-Scherrer, ont été effectuées par M. Imelik, sur les échantillons traités à différentes températures.

Les solides dits amorphes donnent des diagrammes de diffraction X où ne s'observe qu'un petit nombre (généralement moins de trois) d'anneaux larges se situant le plus souvent aux faibles angles de diffraction. Il est donc préférable d'employer une radiation de grande longueur d'onde. Un rayonnement strictement monochromatique est indispensable pour une étude quantitative du solide amorphe. Toutefois, un rayonnement monochromatisé par un simple filtre peut suffire à identifier des phases plus évoluées que celles réellement amorphes. C'est le cas de la plupart des composés préparés au cours de ce travail.

Les diagrammes ont été obtenus avec le rayonnement $K\alpha$ du cuivre filtré par une feuille de nickel. Les conditions de fonctionnement du tube sont 10 mA et 30 kV. Le diamètre des chambres utilisées était 76 mm.

Afin d'éviter tout risque d'altération du diagramme par une diffusion du support, les échantillons dont l'épaisseur était toujours inférieure au mm étaient placés dans un trou de quelques millimètres de diamètre percé dans une plaque de laiton (62).

Cependant, chaque fois que cela a paru nécessaire, les diagrammes ont été effectués avec un rayonnement strictement monochromatique, fourni par le dispositif de Guinier en montage symétrique (63).

SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE.

Si la spectrographie infrarouge présente peu de difficultés lorsqu'on opère sur des liquides, il n'en est pas de même pour l'obtention des spectres d'absorption des produits solides. Cependant, les travaux de Duval et Lecomte (65) ont montré que cette méthode était capable d'apporter d'utiles renseignements sur la structure des minéraux. Dans un article général sur le spectre infrarouge et l'étude de l'eau dans les solides (64), ces auteurs insistent sur l'intérêt du procédé pour suivre le réarrangement moléculaire entraîné par la variation de la teneur en eau d'un solide cristallisé.

Il venait donc naturellement à l'idée de suivre au spectrographe infrarouge l'évolution structurale de nos gels au cours de traitements thermiques et de la comparer à celle des hydrates d'alumine déjà étudiés (66). Nous avons utilisé la méthode des poudres développée par Lecomte (67). Pour cela, le produit à étudier est finement broyé

dans un mortier d'agate. Il importe, en effet, que les grains aient une dimension de l'ordre des longueurs d'onde envisagées. La substance est ensuite étendue à l'aide d'un tamis n° 270 sur une plaque de bromure de potassium en une couche fine aussi régulière que possible. Une pellicule continue, sans surépaisseur, doit être obtenue. Une deuxième plaque de bromure recouvre alors la préparation et l'ensemble, serré dans un cadre métallique, est interposé sur le trajet du rayonnement infra-rouge entre la partie collimatrice et la fente d'entrée du spectrographe.

Nous disposons d'un spectrographe Beckmann I.R.2 couvrant la région de 1 à 15 microns, complété par un enregistreur Brown. Cet appareil, déjà ancien, ne permet pas un travail extrêmement précis. En particulier, il n'est pas possible d'éliminer les bandes dues aux constituants de l'atmosphère qui, étant plus intenses que celles de nos solides, causent des perturbations dans la région de 4 à 7 microns.

Deux méthodes peuvent être employées pour l'obtention du spectre. Dans la première, le spectre est construit point par point, la transparence correspondant à chaque longueur d'onde, étant comparée à une transmission idéale de 100 %. A cause de la faible transparence de nos échantillons, ce procédé s'est révélé peu applicable. Nous avons préféré le système de l'enregistreur donnant directement la variation de l'intensité lumineuse reçue par le couple récepteur, en fonction de la longueur d'onde. Par comparaison des courbes obtenues avec et sans échantillon intercalé sur le faisceau, on peut aisément déterminer la position et l'intensité relative des différentes raies les unes par rapport aux autres.

TECHNIQUES D'ADSORPTION.

La méthode la plus fructueuse d'approche de la texture des solides est la détermination de l'isotherme d'adsorption d'un gaz (l'azote étant en général l'adsorbant le plus employé) à des pressions augmentant jusqu'à la pression de saturation du gaz à la température considérée. A partir de l'isotherme d'adsorption et de désorption d'azote, on peut calculer la surface spécifique, le volume des pores et même la distribution d'une dimension caractéristique des pores appelée rayon.

La mesure de la surface spécifique est ramenée à la définition sur l'isotherme du point correspondant au volume V_m de gaz nécessaire pour recouvrir complètement la surface d'une couche monomoléculaire. Ce choix fut d'abord empirique (méthode du point A et du point B (68)), mais par la suite, la théorie de l'adsorption multimoléculaire a conduit Brunauer, Emmet et Teller à l'établissement d'une équation représentative de l'isotherme (69).

$$V = \frac{V_{m.c.p.}}{(p_0 - p) [1 + (c - 1) p/p_0]}$$

où V, volume du gaz (N.T.P.) adsorbé à la pression p,
p₀, la pression de saturation,

$c = k_e - (E_1 - E_2)/RT$ est une constante essentiellement fonction de la chaleur d'adsorption dans la première couche (E₁) et de la chaleur de liquéfaction (E₂) de l'adsorbat.

Le volume V_m peut être aisément calculé à l'aide de la transformée linéaire :

$$\frac{p}{V (p_0 - p)} = \frac{1}{V_{m.c}} + \frac{(c - 1)}{V_{m.c}} \cdot p/p_0$$

En fait, le domaine de vérification de ces équations est souvent limité aux pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35, mais dans la plupart des cas, la couche monomoléculaire est formée bien avant d'atteindre la pression relative de 0,2 ou 0,3.

Connaissant la valeur V_m du volume adsorbé en couche monomoléculaire et δm la section moyenne de la molécule à l'état adsorbé (B.E.T. ont proposé 16,2 angstroms² à — 195° C pour l'azote), la surface recouverte par l'adsorbant peut être aisément calculée à l'aide de l'équation :

$$S = \frac{\delta m \cdot V_m \cdot N}{VN}$$

où N est le nombre d'Avogadro, et VN le volume moléculaire.

On obtient finalement : $S = 4,35 \cdot V_m$

V_m étant évalué en centimètres cubes de gaz (N.T.P.) et la surface S étant obtenue en mètres carrés.

Le volume des pores V_P est donné par le volume de gaz adsorbé, converti en volume liquide quand la pression d'équilibre est voisine de l'unité (69).

$$V_P = 1,555 \cdot 10^{-3} \cdot V$$

Si l'on admet que les pores ont une forme géométrique définie, par exemple cylindrique de rayon R, leur surface est donnée par l'expression : $S = 2 \pi \cdot R \cdot l$, l étant la longueur totale des pores contenus dans 1 g de substance. Leur volume est donné par la formule :

$V_P = \pi \cdot R^2 \cdot l$, le rayon qui n'est du reste qu'une valeur moyenne définissant un ordre de grandeur, est donné par la formule (70) :

$$R_m = 2 \cdot V_P/S$$

Les courbes de distribution de pores ont été calculées par la méthode de Barrett et collaborateurs (106), en adoptant la modification de Montarnal (107).

La plupart des déterminations des isothermes d'adsorption-désorption d'azote exposées dans ce travail, ont été effectuées sur un appareil simplifié inspiré de celui de Krieger (71), que nous avons mis au point au laboratoire. Cet appareil a déjà fait l'objet de nombreuses descriptions (72).

La précision de l'appareil a été calculée, il serait fastidieux d'exposer la suite des calculs. Cette précision varie naturellement avec la surface : pour de grandes surfaces (500 m² par gramme), elle est de 4 %, pour des surfaces moyennes (50 m²/g), de 8 %, et pour des très petites surfaces (5 m²/g), de 40 %. Une précision plus grande aurait exigé un équipement de microgravimétrie dont la texture poreuse très développée de presque tous nos solides ne nécessitait pas la réalisation.

CHAPITRE DEUXIEME

Préparations d'alumines désorganisées

Les différentes méthodes de préparation des hydroxydes d'aluminium font appel, soit à l'aluminium métallique, soit à des composés de l'aluminium.

A) A PARTIR D'ALUMINIUM METALLIQUE.

1. — *Hydrolyse de l'amalgame.* — Cette méthode a fait l'objet de nombreuses études (73 - 74). Le métal en copeaux est dégraissé à l'acétone, lavé à la soude, puis avec une solution d'acide dilué. Une solution de chlorure mercurique (2 %) sert à amalgamer. L'aluminium ainsi traité est laissé en présence d'eau distillée. A température inférieure à 60° C, Fricke et ses collaborateurs (53) ont obtenu de la bayérite bien cristallisée, par contre, à température plus élevée, la boehmite est seule observée. Toutefois, des essais que nous avons effectués semblent étendre le domaine d'existence de la boehmite jusqu'à la température ordinaire où l'on obtiendrait des mélanges de bayérite et de boehmite, en quantités variables selon le temps d'hydrolyse.

2. — *Electrolyse avec anode d'aluminium.* — Une solution d'un sel alcalin est la plus fréquemment utilisée (36 - 75). L'anode d'aluminium se dissout et les ions Al^{+++} sont précipités par la quantité correspondante d'hydroxyde produit à la cathode. Les gels ainsi obtenus sont mal organisés, mais présentent cependant des éléments de structure boehmite (76 - 77).

B) A PARTIR DE COMPOSES DE L'ALUMINIUM.

1. — *Décomposition thermique des sels d'aluminium.* — Selon la stabilité du sel décomposé, l'alumine obtenue est plus ou moins bien

cristallisée, car son état d'organisation s'améliore avec la température (78 - 79). Parravano et Onorato (51), étudiant le procédé Blanc (52) de préparation d'alumine par décomposition thermique de chlorure d'aluminium, constatent que les oxydes d'aluminium obtenus sont amorphes. Fricke et ses collaborateurs (53 - 80) attribuent cet état désorganisé à la présence de quantités importantes d'anions du sel mis en œuvre. Ils remarquent en effet que, pour une teneur en chlore inférieure à 3 %, l'alumine obtenue commence à cristalliser. Mais Teichner (49), par décomposition thermique d'alcoolate d'aluminium, obtient à 300° une alumine amorphe anhydre pure.

2. — *Electrolyse des sels d'aluminium.* — Plotnikov (81) prépare un gel d'alumine par électrolyse avec diaphragme d'une solution de sulfate d'aluminium additionnée de sulfate alcalin.

3. — *Hydrolyse des alcoolates d'aluminium.* — En phase liquide, Thiessen et Thater (48) ont obtenu des mélanges plus ou moins bien cristallisés de bayérite et de boehmite. Dans l'air saturé d'humidité, Teichner (49) observe la formation de composés complètement amorphes possédant une grande surface spécifique, plus ou moins hydratés suivant la température d'hydrolyse.

4. — *Précipitation à partir d'aluminates.* — Cette méthode est généralement utilisée industriellement, les solutions d'aluminate étant obtenues directement par traitement des bauxites à la soude. La solution d'aluminate très concentrée peut s'hydrolyser spontanément, mais le plus souvent, on amorce avec un hydroxyde d'aluminium, généralement de l'hydrargillite (procédé Bayer). On peut aussi opérer une véritable précipitation à l'aide d'un agent acide comme le gaz carbonique (procédé Sainte-Claire Deville).

Les produits obtenus sont généralement bien cristallisés et constitués en grande partie par de l'hydrargillite dans le premier cas et de la bayérite dans le second. Toutefois, en milieu acide, Calvet et ses collaborateurs (47) ont observé la formation de gels mal cristallisés contenant de grandes quantités de l'anion de l'acide mis en jeu.

5. — *Précipitation à partir de sels d'aluminium.* — Cette méthode est très employée dans l'étude des gels d'alumine, car en faisant varier la quantité d'agents précipitants, il est aisé de suivre l'évolution du précipité au cours de sa formation. Krczil (82) donne des précisions sur toutes les méthodes employées : sels d'aluminium par une base, par un aluminate alcalin, etc.

Weiser et collaborateurs (44), étudiant la précipitation à partir de solutions de sels d'aluminium par une base, constatent que les produits les plus désorganisés sont obtenus aux pH peu élevés, mais qu'ils contiennent alors une forte proportion d'impuretés constituées par l'anion du sel mis en œuvre.

D'une manière générale, il semble que l'élévation de température et de pH favorise la formation d'un état mieux cristallisé.

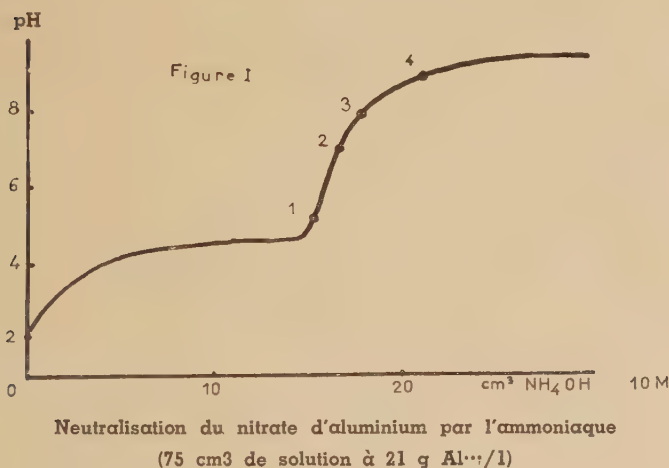
Dans un premier groupe d'expériences, nous avons eu pour but,

sur la base des travaux antérieurs mentionnés ci-dessus, de préciser les conditions opératoires susceptibles de fournir des gels d'alumine mal organisée ou amorphe. Nous nous sommes préoccupés ensuite de définir la composition et les propriétés de ces gels. Les indications ainsi recueillies nous ont alors amenés à procéder à des purifications en milieu alcoolique.

Nous avons adopté la dernière méthode exposée à cause de sa grande souplesse de mise en œuvre. Comme nous allons le confirmer, trois paramètres influent plus que tout autre sur l'état d'organisation, la composition chimique et la texture des gels précipités d'une solution d'un sel d'aluminium par une base. Ce sont le pH auquel est volontairement limitée la précipitation, la température et la durée des lavages du précipité obtenu.

INFLUENCE DU pH.

La figure 1 représente la courbe de neutralisation de la solution de nitrate d'aluminium (21 g d' Al^{+++} /litre) par l'ammoniaque (10 N).



Il n'est pas possible d'isoler un précipité pour un pH inférieur à 5. En effet, les précipités obtenus avant 4,6 contiennent une très grande quantité de nitrate d'ammonium et toutes les tentatives de lavage entraînent une redissolution du précipité.

Vers le pH 4,6, si on ajoute une petite quantité d'ammoniaque, la solution se prend brusquement en masse, en donnant un gel thixotropique dont le pH, après agitation, est voisin de 5. Nous avons

ainsi préparé quatre gels en arrêtant la précipitation pour les pH 5,1, 7,1, 8 et 9,1. Les compositions chimiques (teneur molaire en ions nitrate et en eau du solide conservé en atmosphère conditionnée) et les surfaces spécifiques de ces gels sont données dans le tableau II. Dans ce tableau, une valeur nulle de la surface spécifique caractérise un solide non justiciable de la méthode B.E.T. employée, c'est-à-dire une surface spécifique sensiblement inférieure au mètre carré par gramme.

Après séchage à 70° C, le solide obtenu à pH 5,1 a un aspect vitreux assez analogue à celui de certains gels de silice, et une très grande dureté. Le gel préparé à pH 7,1 est déjà moins translucide et les deux autres sont formés de grains blancs opaques.

Comme l'avaient déjà observé Calvet et collaborateurs (47), nous avons constaté que les gels précipités en milieu acide sont amorphes aux rayons X. Toutefois, la structure de nos produits ne concorde pas toujours avec celle du « gel ammoniacal amorphe », étudié par ces auteurs. Cela ne saurait surprendre puisque de tels gels s'altèrent rapidement au contact de l'eau et qu'en conséquence, la structure dépend de la durée de tels contacts.

TABLEAU II

pH de fin de précipitation	Température	H_2O/Al_2O_3	N_2O_5/Al_2O_3	S (m ² /g)
5,1	20° C	4,3	0,39	0
	ébullition	4,1	0,27	0
7,1	20° C	3,7	0,24	0
	ébullition	3,2	0,19	0
8,0	20° C	3,3	0,10	180
	ébullition	3,3	0,05	300
9,1	20° C	3,3	0,00	190
	ébullition	3,1	0,00	330

Le gel précipité à pH 7,1 est beaucoup mieux organisé. Il contient de la pseudo-boehmite b assez mal cristallisée, et une deuxième phase trop peu organisée pour être identifiable.

L'étude par spectrographie infrarouge des hydrates d'alumine cristallisés que nous avons menée à bien (66), a été étendue aux gels mal organisés, mais le problème est beaucoup plus complexe. Les bandes d'absorption sont très peu accusées par suite d'un effet de compensation dû au désordre du réseau cristallin.

Les gels précipités à pH 5,1 et 7,1 présentent entre 6 et 14 microns le même spectre d'absorption qui possède 5 bandes. Quatre de

ces bandes situées à 6,9, 7,7, 12,3 et 13,5 microns se retrouvent dans tous les hydrates d'alumine comme dans tous leurs produits de décomposition partielle ou totale. Force est donc de les attribuer aux vibrations de la chaîne Al_2O_3 . La cinquième bande à 9,3 microns s'observe très intense dans le spectre de la boehmite.

Les gels obtenus en milieu alcalin sont essentiellement constitués par des hydrates d'alumine cristallisée. A pH 8, le solide est un gel de boehmite (ou pseudo boehmite a), et à pH 9,1, c'est un mélange de gel de boehmite et d'un trihydrate, très probablement de la bayérite. Seuls ces deux gels ont une surface spécifique importante, indice certain de nombreuses discontinuités dans les particules les constituant. Leur isotherme d'adsorption est d'un type intermédiaire entre les types I et II, indice d'une texture poreuse, les pores ayant une dimension caractéristique assez variable, mais relativement faible. Le gel précipité à pH 9,1 est seul constitué uniquement d'alumine et d'eau.

Le spectre d'absorption infrarouge du gel précipité à pH 8 présente les quatre bandes d'absorption de la chaîne Al_2O_3 et trois autres à 8,5, 9,3 et 9,8 microns. Les deux premières s'observent dans le spectre de la boehmite, et la dernière dans celui de la bayérite. Le gel précipité à pH 9,1 présente le même spectre, mais la raie à 9,8 microns est plus accentuée et le doublet de la bayérite est complété, la raie à 10,7 microns étant esquissée.

Il se confirme donc que les solides les plus mal organisés sont obtenus aux pH peu élevés; mais leur teneur en anions étrangers est très importante. Cette teneur diminue quand s'élève le pH final, en même temps que le degré d'organisation s'améliore. Il semble impossible d'obtenir un gel d'alumine pur, tant que le pH est volontairement limité en-dessous de 9. Cette valeur correspond du reste à la fin de la variation rapide qu'entraîne la réaction entre le nitrate d'aluminium et l'ammoniaque (fig. 1).

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

Pour étudier l'influence de la température, les gels, après précipitation, sont chauffés en présence des eaux mères et maintenus à l'ébullition pendant dix minutes, puis centrifugés et lavés à froid comme dans le processus habituel. Ce procédé est plus simple de mise en œuvre qu'une précipitation faite à chaud, et conduit sensiblement aux mêmes gels dont les caractéristiques sont exposées dans le Tableau II.

Les gels obtenus en milieux acide et neutre sont mieux cristallisés et contiennent une moins grande quantité d'ions nitrate que les gels traités à froid, mais leur surface spécifique est toujours nulle. Leur spectre d'absorption infrarouge est indentique.

Les précipités obtenus en milieu alcalin sont constitués essentiellement par du gel de boehmite. Leur spectre d'absorption infra-

rouge est semblable à celui de ce dernier (66), les bandes étant toutefois plus atténuées. Leur surface spécifique est très importante et leur isotherme d'adsorption d'azote est du type II, indice d'une texture poreuse dont les pores ont une dimension caractéristique assez variable.

Il semble donc bien que l'élévation de température favorise un meilleur état de cristallisation et les phases moins hydratées. L'hydrate d'alumine le plus stable dans ces conditions paraît être la boehmite.

INFLUENCE DES LAVAGES.

D'une préparation à l'autre, la structure des produits obtenus à pH 5,1 présente des différences notables. Ce résultat doit être rapproché des observations antérieures sur le vieillissement rapide des gels maintenus au contact des eaux mères (45 - 46) ou de solutions aqueuses (83). Il nous a donc paru nécessaire d'examiner l'évolution de notre gel précipité à pH 5,1 au cours de lavages successifs identiques à ceux constituant le traitement habituel de tous nos précipités. Les effets de ces lavages sur le pH des eaux de lavage et la composition chimique du gel sont résumés dans le Tableau III. Le pH des eaux de lavage tend vers une limite qui est celle de l'eau distillée non privée de gaz carbonique. La teneur du solide en ions nitrate diminue d'abord fortement au cours des premiers lavages, puis tend à se stabiliser aux alentours de la composition $0,1 \text{ N}_2\text{O}_5$ par Al_2O_3 . Il est tout à fait plausible que la limite de l'échange entre les anions nitrates et hydroxyles soit définie par le pH de l'eau de lavage utilisée.

TABLEAU III

Nombre de lavages	pH des eaux de lavage	Composition chimique	
		$\text{N}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$
5	4,8	0,43	3,35
11	4,8	0,31	3,15
17	5,0	0,23	3,05
23	5,0	0,20	3,05
29	5,0	0,19	3,6
35	5,25	0,155	3,2
41	5,5	0,145	3,5
47	5,5	0,128	3,6
53	5,5	0,113	3,1

Tous ces solides possèdent des surfaces spécifiques nulles.

L'évolution cristalline provoquée par ces opérations de lavage et d'épuration est importante et assez complexe. Elle se traduit par la disparition de la phase amorphe, l'apparition temporaire d'une organisation particulière caractérisée par des équidistances de 11,8 et 5,8 angstroms dont les lavages répétés entraînent le remplacement progressif par des phases de mieux en mieux organisées qui s'apparentent à la boehmite. Une tentative d'explication de cette évolution structurale sera exposée dans le chapitre V.

Au cours des premiers lavages, il se produit une très forte peptisation entraînant une baisse considérable de rendement dans la préparation de nos échantillons. En opérant avec une centrifugeuse plus puissante (6 000 tours/minute contre 3 500 tours/minute), la quantité de produits peptisés est faible. De plus, la suspension devient limpide quand on la laisse reposer deux heures à l'étuve à 70° C, ou 48 heures à la température ordinaire. Il faut remarquer que les eaux mères ne contiennent plus que des traces de nitrate d'aluminium, contrairement aux premières eaux de lavage.

L'étude par diffraction X ou électronique des produits obtenus par évaporation des eaux de lavage, révèle la présence de substances mieux cristallisées que les gels préparés par centrifugation. Cette évolution est sans doute due à un contact trop prolongé avec l'eau durant le traitement à l'étuve. De plus, on constate la présence d'une quantité importante d'un corps bien cristallisé que nous avons identifié par diffraction électronique comme étant du nitrate d'ammonium.

En résumé, les gels les plus désorganisés sont obtenus aux pH peu élevés, mais il s'agit de gels « impurs », riches en anions nitrate. Il convient donc maintenant de chercher une réponse à la question suivante : est-ce la présence de ces ions étrangers qui conditionne la structure amorphe ?

PURIFICATION EN MILIEU ALCOOLIQUE.

Pour obtenir une réponse valable à cette question, il est nécessaire de purifier les gels précipités à faible pH en milieu aqueux, mais en abandonnant les lavages à l'eau qui, comme nous l'avons vu, sont à la fois inefficaces et destructeurs de la structure amorphe. Le gel vitreux amorphe précipité en phase aqueuse à pH 5,1 a donc été soumis à des purifications en milieu alcoolique.

Ce gel, traité comme précédemment, est lavé deux fois à l'alcool méthylique dans le but essentiel d'éliminer le mieux possible l'eau d'adsorption et de gonflement. Il est ensuite traité par une solution N/10 de potasse dans le méthanol (1 litre de solution pour 15 g de gel sec) durant 8 heures. Le nitrate de potassium formé est extrait au soxhlet par le méthanol anhydre. Le gel est ensuite conservé sous vide à la température ordinaire en présence d'anhydride phosphorique. Au cours de préparations successives le traitement à la potasse alcoolique a été effectué tantôt à la température ordinaire, tantôt à la température d'ébullition de l'alcool.

Les solides obtenus selon l'une ou l'autre variante de ce procédé de fabrication ne présentent qu'une seule différence entre eux. Leur teneur pondérale en impuretés est :

N_2O_5 : 0,4 % — K_2O : 0,7 % — CH_3OH : 3,0 %

La purification est presque parfaite. A l'opposé du gel de départ, ces solides ont une surface spécifique, jamais signalée jusqu'ici pour des alumines : 600 m²/g. Seule la teneur en eau de constitution définie par l'eau restant après mise sous vide à la température ordinaire jusqu'à poids constant, est plus faible pour le produit traité à chaud par la potasse alcoolique. Ce produit ne titre que 2,4 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, alors que le gel traité à froid a une composition voisine de $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$. Il est normal qu'un traitement à température plus élevée favorise les phases moins hydratées.

Une grande importance doit être accordée aux conditions de conservation de l'échantillon venant de subir le traitement au soxhlet. Cette conservation entraîne toujours l'élimination partielle ou totale des solvants retenus par adsorption et capillarité. Maintenu à température ordinaire sous un vide même médiocre — vide de la trompe à eau seule ou vide d'une pompe à palettes associée à l'action de l'anhydride phosphorique — le solide a pour formule $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$ et une surface spécifique de 600 m²/g. Abandonné à l'air libre, sa composition reste inchangée, mais sa surface diminue progressivement de moitié. Enfin, un séchage à l'étuve à 70° comme à 120° C ramène la surface de 600 à quelques 500 m²/g et la teneur en eau à 2,6 ou 1,8 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$. On observe donc déjà un commencement de sintering du solide. Ces diverses observations sont résumées dans le Tableau IV.

TABLEAU IV

Traitement à la potasse alcoolique	Séchage		$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$	S (m ² /g)
60° C	vide	20° C	2,4	600
20° C	vide	20° C	3,0	600
20° C	étuve	70° C	2,6	500
20° C	étuve	120° C	1,8	500
20° C	p. atm.	20° C	3,0	300

A l'exception du séchage à l'air libre, qui conduit à un gel de boehmite, ces divers traitements ne modifient pas apparemment la structure. Le diagramme de diffraction X de ces gels rappelle ceux obtenus pour certains composés à structure feuilletée, tout en ayant certaines raies communes avec celui de la boehmite.

Le spectre d'adsorption infrarouge présente huit bandes : quatre d'entre elles sont caractéristiques des vibrations de la chaîne Al_2O_3 ; quatre autres sont dues au contraire à la présence de l'eau de constitution du solide hydraté. Les deux premières, 8,5 et 9,3 microns, appartiennent à la boehmite et les deux dernières, 9,8 et 10,7 microns, s'observent dans le spectre de la bayérite.

Il semble donc bien que la structure amorphe obtenue aux pH de précipitation peu élevés a une existence propre indépendante de la quantité d'anions. Ce point de vue est confirmé par Teichner (49) qui, dans son étude des hydrates d'alumine pure et amorphe, a obtenu des structures voisines des nôtres.

En résumé, au début de la précipitation, les particules primaires n'ont le temps ni de s'organiser, ni de grossir. Elles conservent de ce fait la possibilité de se redissoudre ou de se peptiser. La structure de tels produits est donc défectueuse et instable, évoluant rapidement avec le temps. L'état de cristallisation s'améliore par lavages répétés ou par simple élévation de pH. Le premier terme de cette organisation est la boehmite qui, en milieu alcalin, se transforme en trihydrate de structure relativement plus compacte et mieux organisée. En effet, dans le spectre d'absorption infrarouge du gel précipité à pH 5,1, de structure très désorganisée aux rayons X, on constate la présence de la principale raie d'absorption de la boehmite. La température accélère l'évolution cristalline, mais favorise les états moins hydratés, le monohydrate étant la phase principalement obtenue.

Le traitement en milieu alcalin alcoolique permet, par son manque d'ions oxhydriles libres, de purifier la phase désorganisée tout en préservant partiellement sa structure. Le produit obtenu présente alors une très grande surface spécifique, une structure feuilletée, et doit être doué de très intéressantes propriétés adsorbantes et catalytiques. Malheureusement, ce gel semble être dans un état instable, car il tend lentement avec le temps vers un meilleur état de cristallisation, sa surface diminuant et les raies de la boehmite s'affirmant dans son diagramme de diffraction X.

Les conditions de préparation des gels d'alumine désorganisée sont donc extrêmement précises. Les incertitudes relevées dans la littérature semblent être dues au manque de reproductibilité des expériences.

CHAPITRE TROISIEME

Vieillessement d'un gel d'alumine

Dans le précédent chapitre, nous avons étudié l'évolution de gels d'alumine du fait des conditions de leur formation. L'étude des paramètres influant cette évolution nous a permis d'obtenir un gel d'alumine mal organisé pur. Il importait alors de confronter les transformations successives de ce gel pur au contact de phases aqueuses avec les changements de phases observés pour les gels impurs lors de la précipitation et ultérieurement.

On désigne sous le nom de « vieillissement », une évolution spontanée de la structure d'un gel se manifestant par une amélioration de son état cristallin. Ce phénomène a fait l'objet de nombreuses études dans le cas des gels d'alumine.

Willstatter et collaborateurs (34 - 38) ont étudié les hydrates d'alumine précipités à partir des solutions, en général chaudes, de sulfate d'aluminium par action d'ammoniaque en léger excès. Le précipité fraîchement préparé, dénommé $C\alpha$, de formule $Al_2O_3 \cdot 4 H_2O$, est amorphe. En présence d'eau, il se déshydrate en quelques heures en $C\beta$ de formule $Al_2O_3 \cdot 2 H_2O$ dont le diagramme de diffraction X présente quelques raies de la boehmite. Le gel $C\beta$, laissé quelques mois sous l'eau se transforme en $C\gamma$ de formule $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O$, identique à la bayérite. La présence d'ammoniaque favorise cette évolution qui dure alors une dizaine de jours au lieu de quelques mois. Le pouvoir adsorbant et la solubilité dans les solutions diluées alcalines ou acides, diminue considérablement quand la cristallinité s'améliore.

Kohlschütter et collaborateurs (35 - 37), reprenant les expériences de Willstatter avec les hydroxydes d'aluminium obtenus par oxydation cathodique, ou par action de l'eau sur l'aluminium amalgamé, arrivent à des conclusions semblables. Toutefois, la transformation $C\alpha \rightarrow C\beta$ est accélérée par la chaleur et par addition d'agents dés-

hydratants comme l'alcool méthylique ou éthylique. Par contre, ces alcools bloquent complètement la deuxième étape de l'évolution : $C\beta \rightarrow C\gamma$. Celle-ci est favorisée par l'augmentation de l'alcalinité. Le gel $C\gamma$ ne serait pas monophasé, mais constitué par de la bayérite dispersée dans la phase $C\beta$.

Fricke (38) et Hüttig (40) ont étudié le vieillissement, sous l'eau, ou plus simplement en présence d'air saturé de vapeur d'eau, de gels identiques aux précédents, à l'aide de la diffraction des rayons X et des courbes de déshydratation. Les gels fraîchement préparés sont constitués de boehmite et d'une phase amorphe. Leur courbe de déshydratation traduit un ralentissement de la réaction pour la composition $Al_2O_3, 1H_2O$. Le produit intermédiaire du vieillissement est un « dihydrate » d'alumine qui paraît formé uniquement de boehmite. Le terme final de cette évolution est la bayérite. La durée totale du vieillissement est de l'ordre de 12 mois pour des gels vieillis en présence d'air saturé de vapeur d'eau.

Funaki (45) et Jdanov (46) mentionnent que les solides initialement mal cristallisés, obtenus par précipitation d'ions Al^{+++} en milieu ammoniacal, se transforment progressivement en boehmite, puis en bayérite quand on les maintient en contact avec les eaux mères à la température ordinaire.

Travers et Clause (83) ont étudié le vieillissement et la nature des hydrates conservés sous l'eau. Les gels précipités à partir des solutions de sels par une base, comme ceux précipités à partir des solutions d'aluminate par un acide, sont des boehmites. Conservés sous l'eau, ils évoluent différemment. Pour les premiers, les particules primaires grossissent (phénomène commun au vieillissement de nombreux gels minéraux), tandis que les seconds subissent une transformation plus profonde, la boehmite s'hydrate en bayérite. Dans les deux cas, une élévation de température et l'ébullition accélèrent l'évolution (47).

Gyani (85) remarque que les gels vitreux et durs obtenus à partir de solutions chaudes de sels d'aluminium traités par une base, vieillissent rapidement à la température ordinaire, particulièrement en présence de quantités importantes de sels solubles. Cette évolution peut être considérablement ralentie par addition d'acide acétique.

Dans une étude de l'hydrolyse du méthylate d'aluminium, Teichner (49) constate qu'au début de l'immersion dans l'eau, le méthylate se transforme d'abord en gel de boehmite qui est ensuite converti en bayérite.

Des micrographies électroniques de Turkevitch et Hillier (86) montrent une évolution des gels précipités à partir de solutions de nitrate d'aluminium par l'ammoniaque pur. Les particules initiales sont constituées par des fibres flexibles qui, par vieillissement, devenant plus rigides, forment des plaques rectangulaires. Cet arrangement linéaire, dans les plaques, se retrouve du reste dans la boehmite.

Nous avons repris systématiquement ces études, sur le gel purifié à la potasse alcoolique, de composition :

Al_2O_3 : 64,9 % — H_2O : 34 % — N_2O_5 : 0,4 % — K_2O : 0,7 %
de surface spécifique 600 m²/g. Après le traitement au soxhlet, le gel encore gonflé d'alcool méthylique, est mis en contact avec de l'eau distillée ou des solutions alcalines ou acides (N/10). Dans chaque essai, 800 cm³ de solution sont en contact avec une quantité de produits correspondant à 20 g de gel. Des prises d'essai, d'environ 100 cm³, sont effectuées au bout de temps variables, centrifugées et lavées une fois avec 250 cm³ d'eau distillée.

La solubilité du gel est très différente suivant le milieu, très grande en solution acide, elle est moyenne en milieu alcalin et très faible avec l'eau distillée.

VIEILLISSEMENT EN SOLUTION ACIDE.

Nos essais ont été effectués avec des solutions des trois acides les plus usuels : nitrique, chlorhydrique et sulfurique.

Dans tous les cas, l'évolution se traduit par l'apparition de nouvelles raies dans le diagramme de diffraction des rayons X. Ces raies sont données dans le Tableau V.

TABLEAU V

$d \text{ (Å)}$	I/I ₀	Remarques
9.8	1.0	Intensité variable d'une préparation à l'autre.
4.9	0.2 - 0.6	
3.2	0.6	Large.
2.4	0.2	
1.83	0.2	
1.43	0.1	

On reconnaît aisément les éléments dûs au diagramme du gel ammoniacal purifié à l'alcool. Toutefois, dans ces diagrammes, la raie à 2,4 angstroms est large, mais un peu plus forte que pour le gel initial, et la raie à 2,04 angstroms a disparu. La raie à 3,2 angstroms est généralement mieux définie que dans le cas des diagrammes de gels non traités par une solution acide. Mais la caractéristique principale est l'apparition d'une raie à 4,9 angstroms environ. Son intensité peut être très variable d'un échantillon à l'autre, et nous n'avons pas pu jusqu'ici définir les causes exactes de ces variations. On a l'impression que la nature ainsi que la concentration de l'acide ont une influence ; toutefois, nos expériences n'ont pas abouti à une conclusion nette. Une telle variation d'intensité pourrait indiquer la

présence d'une quantité variable d'une phase nouvelle provoquée par le vieillissement en milieu acide.

On peut penser que cette phase est un sel basique d'une organisation structurale semblable à celle du gel naturel, ou bien d'une organisation structurale quasi amorphe, caractérisée par une seule raie forte à 4,9 angstroms. Mais force est alors d'admettre que le sulfate, le chlorure, ainsi que le nitrate basique d'aluminium ont tous la même structure. Il semble donc plus vraisemblable d'admettre pour l'instant que le vieillissement du gel dans un milieu acide provoque une réorganisation partielle de celui-ci.

Cette transformation est très rapide et déjà presque complètement terminée au bout de trois heures. Elle se traduit par une diminution considérable de la surface spécifique qui devient de l'ordre de $10\text{m}^2/\text{g}$ et par fixation d'anions, 7,5 % de N_2O_5 dans le cas de l'acide nitrique. Mais du point de vue de la solubilité et de la dispersion de la phase aqueuse, les résultats sont différents suivant l'acide.

A) *Acides nitrique et chlorhydrique.* — La solubilité étant très grande en milieu N/10, nous avons essayé l'acide nitrique N/20. La quantité de solides obtenue est un peu plus importante, mais les résultats de l'évolution sont identiques.

La dispersion du produit restant, insoluble dans la solution acide, se fait très mal. Il reste toujours de gros grains difficiles à éliminer autrement que par filtration sur verre fritté grossier (N° 0). Ces particules gardent la structure du produit initial qui doit être entouré d'une couche protectrice de gel évolué.

B) *Acide sulfurique.* — La solubilité du gel dans l'acide sulfurique N/10, quoique plus grande qu'en milieu alcalin, est très inférieure à celle du même gel dans les deux acides précédents, mais la dispersion se fait très facilement. Ces faits sont sans doute dus à deux effets. La dissociation de l'acide sulfurique n'est jamais complète, l'acidité libre est donc plus faible que pour les autres solutions. Un essai conduit avec de l'acide sulfurique N/5 ne confirme que partiellement cette hypothèse. La solubilité est augmentée, mais n'est pas comparable à celles observées dans HCl N/10 et HNO_3 N/20. D'autre part, c'est uniquement dans le cas du sulfate que Weiser et Milligan (44) ont décelé la présence d'un sel basique mal cristallisé dans les produits de précipitation incomplète d'un sel d'aluminium par un alcalin, à des pH inférieurs à 5,5. Ce sel basique semble être plus facilement dispersable et moins soluble que les polyhydroxydes d'aluminium impurs obtenus avec les autres acides.

VIEILLISSEMENT DANS L'EAU DISTILLÉE ET EN SOLUTION ALCALINE.

La dispersion se fait très facilement. Le gel, contenant des traces de potasse (0,7 % de K_2O), le pH de la suspension dans l'eau distillée est voisin de 9.

Les évolutions au contact de l'eau distillée et de solutions alcalines (NaOH N/10) sont identiques et conformes aux descriptions données dans les travaux antérieurs. Le produit, initialement très mal organisé, se transforme rapidement en gel de boehmite. La transformation est presque achevée en trois heures et s'accompagne d'une diminution de la surface spécifique de 600 à 200 m²/g. Le monohydrate évolue lentement en bayérite, cette hydratation s'accompagne d'une diminution progressive de la surface au fur et à mesure que la teneur en bayérite augmente (89). Le produit C β de Willstatter (34 - 38) devait donc être, avec sa teneur de 2 H₂O/ Al₂O₃, un mélange de mono et de trihydrate. Puis, au bout d'un mois, on observe un commencement de transformation de bayérite en hydrargillite.

TABLEAU VI

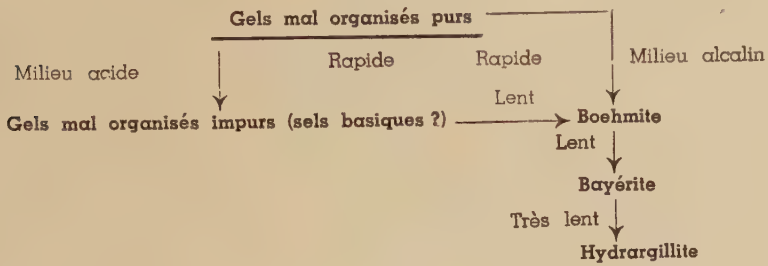
Temps en heures	Surface spécifique (m ² /g)	
	NaOH N/10	H ₂ O
0	600	600
3	270	200
6	250	180
24	160	100
40	120	40
100	100	20
300	90	15
600	50	10

Le vieillissement en milieu peu alcalin (mise en suspension dans l'eau distillée) est beaucoup plus rapide qu'en milieu plus concentré en ions OH⁻. En effet, la diffraction des rayons X et les surfaces spécifiques montrent une teneur beaucoup plus grande en bayérite dès le commencement de l'évolution. Ces résultats sont exposés dans le Tableau VI.

Ce fait, à notre connaissance, n'a jamais encore été signalé. Dans une étude du procédé Bayer, Petitjean (87) a constaté que si l'on ensemence une solution d'aluminate de soude concentrée par un gel de boehmite, la structure du monohydrate se conserve dans le produit précipité sur les germes. Ces phénomènes doivent sans doute être attribués à des variations de constitution des solutions d'aluminate avec leur concentration.

En définitive, le premier terme bien caractérisé du vieillissement est dans tous les cas la boehmite, dont l'état d'organisation s'améliore avec le temps. Puis, il se forme progressivement de la bayérite et, éventuellement ensuite, de l'hydrargillite. Selon le milieu, l'évolution s'arrête à la phase boehmite plus ou moins organisée (milieu

acide), ou elle se poursuit jusqu'aux trihydrates d'alumine (milieu alcalin). Nous avons donc un schéma de vieillissement qui rappelle celui de la précipitation des hydrates d'alumine :



Activation des gels d'alumine

De nombreux travaux ont établi que les solides engendrés par un traitement thermique donné possèdent une composition chimique, une texture et une structure qui dépendent nettement de la nature et du degré de cristallisation de l'hydrate de départ.

Les études de Prettre et collaborateurs (59) sur la décomposition des différents hydrates d'alumine, aussi bien au cours d'un traitement en vitesse infiniment lente de montée de température qu'en vitesse finie, illustrent ce point de vue.

Avec le premier de ces traitements, les trihydrates commencent à se décomposer sous vide vers 140°C et dans un intervalle d'une quarantaine de degrés, ils atteignent une composition voisine de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, ensuite la décomposition se poursuit très lentement pendant une centaine de degrés, donnant même un pseudo-palier dans le cas de l'hydrargillite. Lorsque la température continue à s'élever, la déshydratation s'accélère pour s'achever vers 400°C . Avec un traitement en vitesse finie de température, on n'observe plus de palier à $0,5 \text{H}_2\text{O}$, mais une simple cassure dans la courbe de déshydratation, les équilibres n'ayant pas le temps de s'établir. La courbe est alors considérablement décalée dans l'échelle des températures croissantes (9 - 10).

Les trihydrates d'alumine ne possèdent pas initialement de surface spécifique, mais la première partie de la décomposition développe une texture maximum pour la composition $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, la surface diminuant lorsque la déshydratation se poursuit, par suite d'une réorganisation cristalline. Les isothermes d'adsorption sont d'un type intermédiaire entre les types I et IV de la classification de Brunauer. Carteret et Imelik (108) qui ont analysé la distribution de la taille des pores pour ces isothermes (fig. V: 1, 2 et 3 de leur mémoire) ont pu montrer qu'elles caractérisent une texture micro-

poreuse à double distribution des pores : un maximum à 10 angstroms environ, l'autre à une valeur beaucoup plus importante : 20 angstroms environ.

Le monohydrate d'alumine, la boehmite, a été étudié, soit cristallisé, soit sous forme de gel microcristallin. En vitesse infiniment lente de montée de température sous vide, la boehmite cristallisée se déshydrate presque totalement à partir de 360° C dans un intervalle de 20° C. Le gel de boehmite, au contraire, se décompose régulièrement depuis la température ordinaire jusqu'à 400° C où l'on obtient de l'alumine anhydre. La boehmite cristallisée ne possède initialement pas de surface, lors de sa décomposition, une surface d'une centaine de mètres carrés par gramme se développe. Le gel, par contre, à cause de sa grande dispersion, présente dès la température ordinaire une surface importante (300 m²/g) qui reste à peu près constante au cours de la déshydratation. Les isothermes d'adsorption sont d'un type intermédiaire entre les types II et IV (voir par exemple fig. VI : 1, 2 et 3 du mémoire de Carteret et Imelik déjà cité), caractérisant une plus grande diversité dans la taille des pores que dans le cas des isothermes du type IV. La taille des pores du gel de boehmite ou de ses produits de déshydratation dépasse largement celle que l'on peut observer pour les produits de calcination de l'hydrargillite ou de la bayérite ; elle dépend évidemment du mode de chauffage employé, mais, d'une manière générale, elle se situe entre 30 et 100 à 120 angstroms, donnant des courbes de distribution assez étalées.

Il faut remarquer que pour tous les hydrates d'alumine, le traitement en vitesse infiniment lente à la pression atmosphérique n'entraîne, par rapport au traitement sous vide, qu'un décalage d'une trentaine de degrés vers les températures croissantes pour la décomposition, et une légère diminution de surface.

Il était donc utile de faire subir aux gels étudiés ici des traitements analogues et d'en examiner les effets. La comparaison de ces effets avec ceux antérieurement observés pour les hydrates cristallisés, ne peut manquer, soit de mettre en lumière des analogies, soit de souligner des différences dans le comportement thermique. Il va de soi qu'aucune comparaison n'est valable si les traitements thermiques ne sont pas rigoureusement les mêmes pour tous les produits examinés.

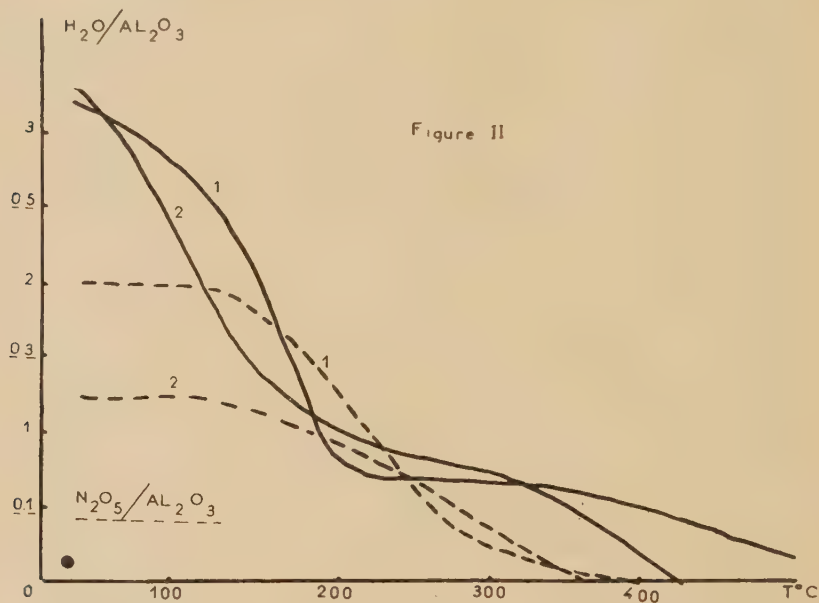
Nous avons étudié la décomposition de nos produits, d'une part, avec une montée infiniment lente de température sous vide, d'autre part à la pression ordinaire avec une vitesse finie de montée de température (8,5° min.). Enfin, certains de nos gels contenant des quantités importantes d'anions, nous avons étudié la décomposition des sels d'aluminium soumis aux mêmes traitements thermiques.

TRAITEMENTS EN VITESSE INFINIMENT LENTE.

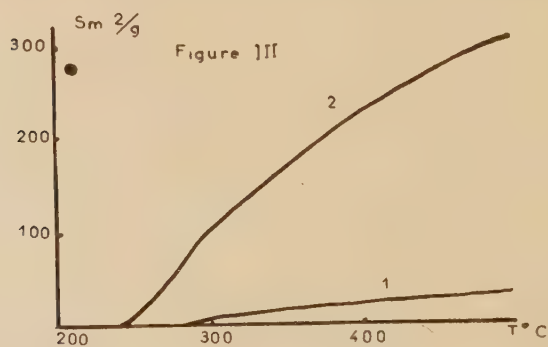
1. — *Gels précipités à pH 5,1 et 7,1.*

Le tableau VII donne, en fonction de la température T du der-

nier traitement isotherme jusqu'à poids constant, les compositions chimiques toujours exprimées en rapports molaires et les surfaces spécifiques déterminées au terme de chaque chauffage isotherme des



Déshydratation en vitesse infiniment lente de montée de température
1 Gel à pH 5.1 — 2 Gel à pH 7.1



Evolution de la surface spécifique en fonction de température de traitement
1 Gel à pH 5.1 — 2 Gel à pH 7.1

deux gels. La fig. II représente les courbes de variation de composition en fonction de la température et la fig. III l'évolution des surfaces spécifiques au cours du traitement thermique.

TABLEAU VII

Gels	Précipité à pH: 5,1		
T° C	N_2O_5 / Al_2O_3	H_2O / Al_2O_3	S (m ² /g)
Solide initial	0,39	4,3	
20° C	0,39	3,2	0
110° C	0,39	2,6	0
200° C	0,23	0,75	0
300° C	0,05	0,7	10
400° C	0,02	0,55	18
500° C	0,00	0,3	25

Gels	Précipité à pH: 7,1		
T° C	N_2O_5 / Al_2O_3	H_2O / Al_2O_3	S (m ² /g)
Solide initial	0,24	3,7	
20° C	0,24	3,4	0
110° C	0,23	1,8	0
200° C	0,18	1,0	0
300° C	0,06	0,77	110
400° C	0,01	0,1	235
500° C	0,00	0,00	300

Les gels commencent à se déshydrater dès que l'on élève la température, tandis qu'ils ne perdent leurs ions nitrate qu'à partir de 110° C, sous vide. Leur surface spécifique, initialement négligeable, ne se développe qu'à partir de 300° C, pour une teneur en N_2O_5 inférieure à 0,1 N_2O_5 / Al_2O_3 .

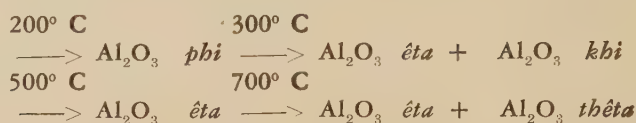
Le gel vitreux précipité à pH 5,1 n'acquiert qu'une surface très limitée qui correspond à une porosité très faible du solide final obtenu à 500° C. D'autre part, entre 200 et 300° C, la déshydratation se ralentit considérablement et, à l'opposé de tous les hydrates d'alumine cristallisée, la déshydratation complète n'est pas achevée à 500° C. Ce gel se différencie donc nettement de toutes les aluminos hydratées étudiées antérieurement dans les mêmes conditions.

Le spectre infrarouge varie peu au cours de la décomposition. L'intensité de la raie à 9,3 microns de la boehmite s'affirme et devient maximum à 300° C, puis elle diminue, mais elle est encore décelable à 500° C.

L'évolution structurale se traduit par la filiation des aluminos

exposées ci-dessous. Ce schéma sera du reste discuté avec plus de détails dans le chapitre V.

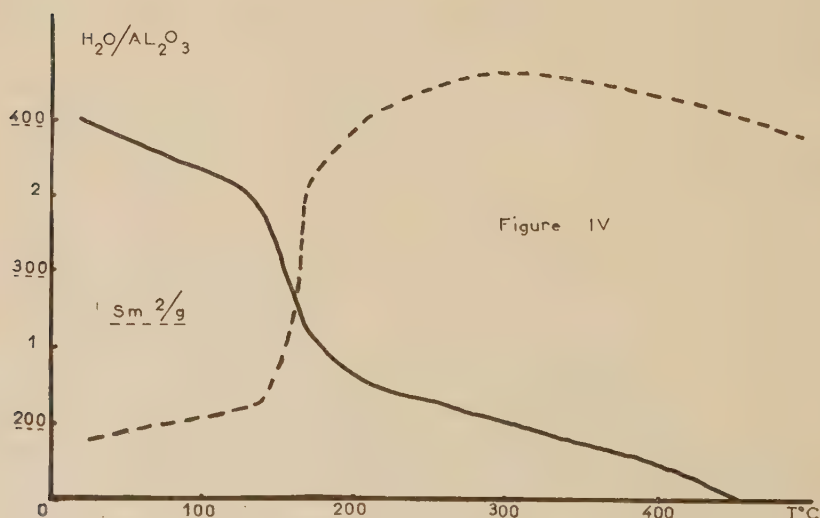
Gel précipité à pH 5,1 :



Sous l'action de la température, le gel précipité à pH 7,1 subit une évolution texturale assez comparable à celle du gel obtenu en milieu acide. Mais cette évolution conduit dès 500° C, à une alumine à peu près anhydre et pure dotée d'une surface spécifique importante. De plus, on n'observe aucun ralentissement de la déshydratation entre 200 et 300° C, comparable à celui du gel précédent. Sa décomposition doit donc être rapprochée de celle observée antérieurement pour les solides résultant de la dissociation thermique du gel microcristallin de boehmite.

2. — Gel précipité à pH 9,1.

Les effets d'un traitement thermique en vitesse infiniment lente de montée de température sont exposés dans le tableau VIII et la fig. IV.



Déshydratation et évolution de surface du gel à pH 9,1 au cours d'un traitement en vitesse infiniment lente de montée de température.

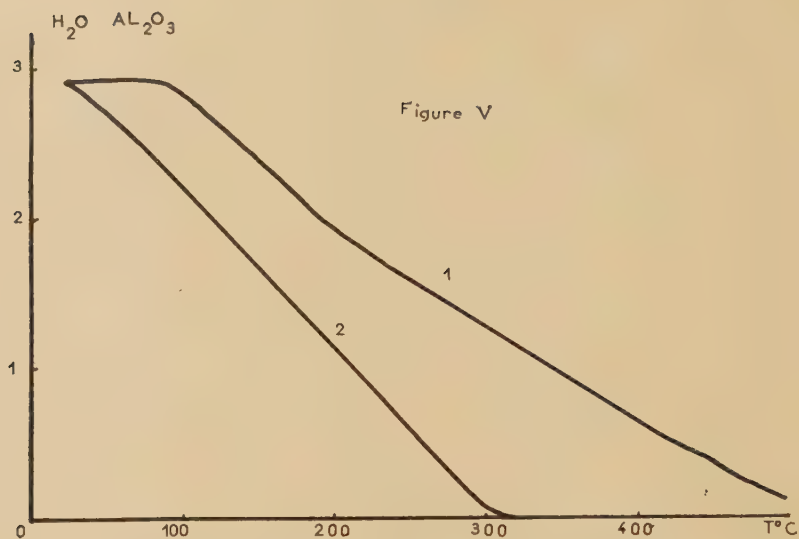
TABLEAU VIII

Température	H_2O / Al_2O_3	S (m ² /g)
Initial	3,3	
20° C	2,51	190
110° C	2,16	205
140° C	1,96	215
170° C	1,1	350
200° C	0,8	390
300° C	0,5	430
400° C	0,2	420
500° C	0,0	390

Le gel précipité à pH 9,1 est essentiellement constitué de boehmite et d'un trihydrate, vraisemblablement de la bayérite. Comme le gel de boehmite déjà cité, il possède une assez grande surface spécifique avant tout traitement thermique. Une étude en cours sur les mélanges de bayérite et de boehmite (89) tend à attribuer cette surface à la seule phase boehmite, mais dans le cas du gel à pH 9,1, la surface spécifique est deux fois plus grande que celle calculée d'après la teneur en monohydrate (20 à 30 %) et la surface d'un gel uniquement formé de boehmite. Force est donc d'admettre de nombreuses discontinuités dans les particules constituant notre produit. Comme lors de la déshydratation de l'hydrargillite ou celle de la bayérite, la surface du présent gel augmente fortement lors du chauffage prolongé sous vide entre 140 et 200° C, et elle passe par un maximum (430 m²/g) pour une composition chimique voisine de Al_2O_3 , 0,5 H_2O . Par contre, comme pour l'ancien gel de boehmite, cette surface ne diminue que peu quand la déshydratation s'achève. L'évolution structurale est bien celle prévue pour un mélange de boehmite microcristalline et d'un trihydrate en cristaux de surface spécifique très faible, mais les surfaces mesurées dans le cas présent restent toujours très supérieures à celle des solides engendrés par dissociation thermique de tels mélanges.

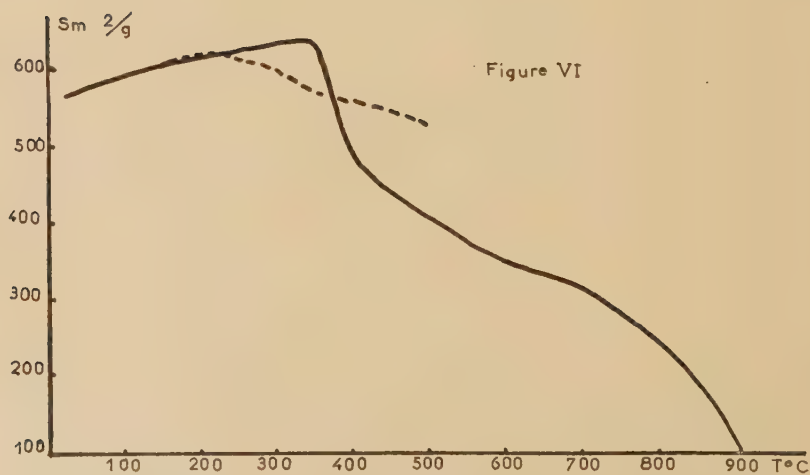
3. — Gel purifié en milieu alcoolique.

Au cours d'un traitement thermique identique au précédent, l'eau s'élimine progressivement de manière régulière jusqu'à 350° C, température qui suffit dans ces conditions pour aboutir à l'alumine anhydre. Durant cette dissociation, l'énorme surface spécifique augmente encore légèrement jusqu'à 200° C, puis ne décroît que pour des températures plus élevées. La texture poreuse du gel est donc extrêmement développée et très stable. Cette évolution est exposée dans le tableau IX et les fig. V et VI.



Déshydratation du gel purifié à la potasse alcoolique.

1. Vitesse rapide ($8,5^\circ/\text{min.}$) — 2. Montée infiniment lente



Evolution de la surface spécifique du gel purifié à la potasse alcoolique

— — — Montée infiniment lente. ——— Montée rapide ($8,5^\circ/\text{min.}$)

TABLEAU IX

Température	H ₂ O/Al ₂ O ₃	S (m ² /g)	VP (cm ³ /g)	RmP (Å)
20° C	2.9	570	0.3	10.5
60° C	2.45	580	—	—
110° C	2.05	590	0.33	11
160° C	1.6	610	—	—
200° C	1.15	620	0.34	11
250° C	0.6	610	—	—
300° C	0.1	600	—	—
350° C	0.00	570	—	—
420° C	0.00	550	—	—
500° C	0.00	530	0.34	13

Lorsque le gel est presque complètement déshydraté, il se produit un commencement de « sintering » et la surface commence à diminuer. Les isothermes d'adsorption sont toutes du type I (isothermes de Langmuir), ce qui indique la présence de pores dont la dimension caractéristique est inférieure à une vingtaine d'angströms. Le volume des pores reste à peu près constant tout au long de ce traitement. Ces caractères de l'évolution chimique et texturale sont à rapprocher de ceux du gel microcristallin de boehmite précédemment étudié.

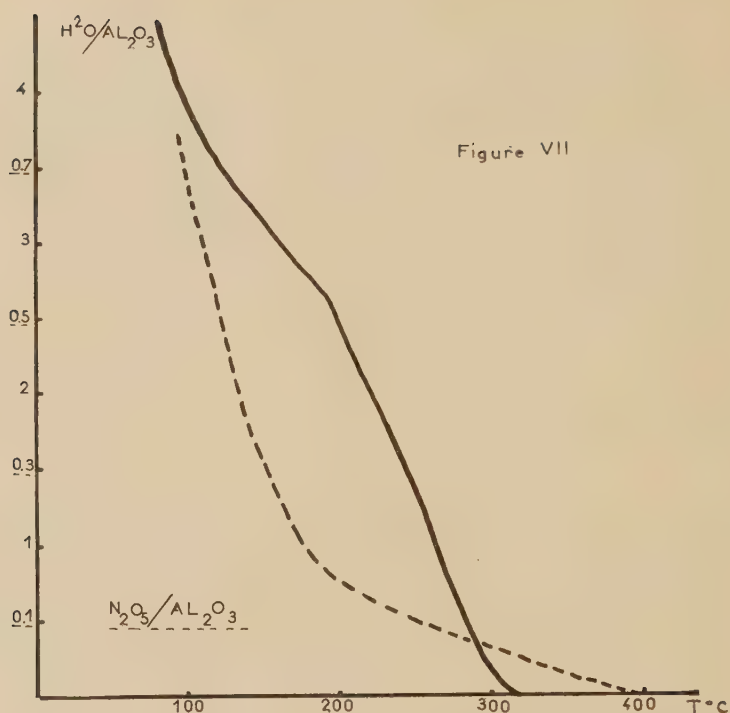
Lors de la déshydratation, on observe la succession des aluminés suivantes :

Alumine purifiée à l'alcool :



4. — Sel d'aluminium.

Parravano et Onorato (51) ont signalé la formation d'alumine amorphe par décomposition du chlorure d'aluminium hydraté. Il nous a paru intéressant d'étudier la décomposition du nitrate d'aluminium au cours d'un traitement thermique en vitesse infiniment lente de montée de température à la pression ordinaire, et de comparer cette évolution à celle d'un gel précipité à pH 5,1. Une étude structurale de la décomposition du chlorure d'aluminium a été menée parallèlement. Les résultats de ces études sont exposés dans le tableau X et la fig. VII. La composition du nitrate d'aluminium a, par contre, été définie avant et après avoir été maintenue sous vide à 20° C jusqu'à poids constant.



Décomposition du nitrate d'aluminium hydraté en vitesse infiniment lente de montée de température.

TABEAU X

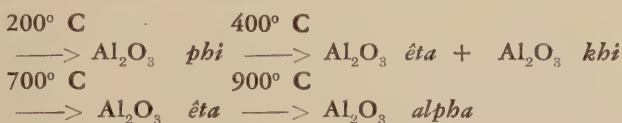
Température	N_2O_5 / Al_2O_3	H_2O / Al_2O_3	S (m2/g)
Sel initial	2.95	19	
20° C	2.95	11	0
110° C	0.6	3.7	0
200° C	0.16	2.6	0
300° C	0.07	0.1	10
400° C	0.01	0.0	60
500° C	0.00	0.0	60

La dissociation ressemble à celle du gel à pH 7,1, mais quoique effectuée à la pression atmosphérique, elle est complètement achevée à 400° C. Il est d'autre part curieux de constater que le nitrate d'aluminium hydraté cristallisé est susceptible d'engendrer plus aisément au cours du même traitement thermique une alumine anhydre à tex-

ture poreuse plus développée. La surface spécifique est alors triple de celle du solide fourni par le gel obtenu à pH 5,1.

L'évolution structurale de la décomposition du nitrate et chlorure d'aluminium se traduit par la filiation des alumines exposées ci-dessous :

Chlorure et nitrate d'aluminium :

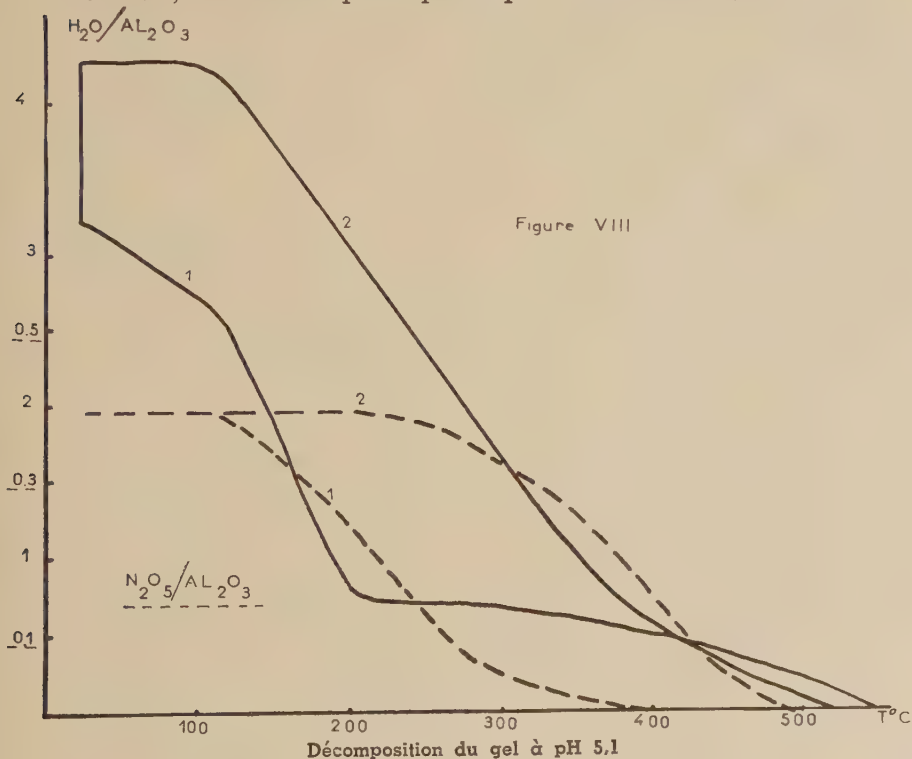


Toutefois, l'alumine *phi* est beaucoup plus stable dans le cas du chlorure. Cette évolution sera discutée avec plus de détails dans le chapitre V.

TRAITEMENT EN VITESSE FINIE.

a) Gel précipité à pH 5,1.

Les effets de ce traitement sont exposés dans le tableau XI et la fig. VIII. La dissociation commence vers 100° C et se poursuit régulièrement, elle n'accuse pas le pseudo-palier entre 200 et 300° C. En



1. Montée infiniment lente. — 2. Vitesse rapide ($8.5^{\circ}/\text{min.}$).

effet, lorsque le gel atteint la même composition de $0,8 \text{ H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$, la température est beaucoup trop élevée pour qu'on puisse observer un ralentissement de la déshydratation. Les ions nitrate ne commencent à se dissocier qu'à partir de 250°C et leur départ est semblable à celui se produisant dans la montée infiniment lente de température.

TABLEAU XI

Température	$\text{N}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$	S. (m ² /g)
Gel initial	0.39	4.3	
250° C	0.38	2.3	0
300° C	0.33	1.7	0
350° C	0.26	1.0	0
400° C	0.14	0.6	10
450° C	0.05	0.3	20
500° C	0.01	0.1	30
600° C	0.00	0.00	30
700° C	0.00	0.00	30

Il faut remarquer que la dissociation est pratiquement achevée à 500°C , contrairement à ce qui se passe dans l'autre traitement, mais la surface développée reste un peu plus élevée. Le chauffage rapide paraît donc faciliter la décomposition. L'évolution cristalline est semblable à celle du traitement lent, mais l'apparition des différentes phases est décalée de quelques centaines de degrés.

b) *Gel purifié en milieu alcoolique.*

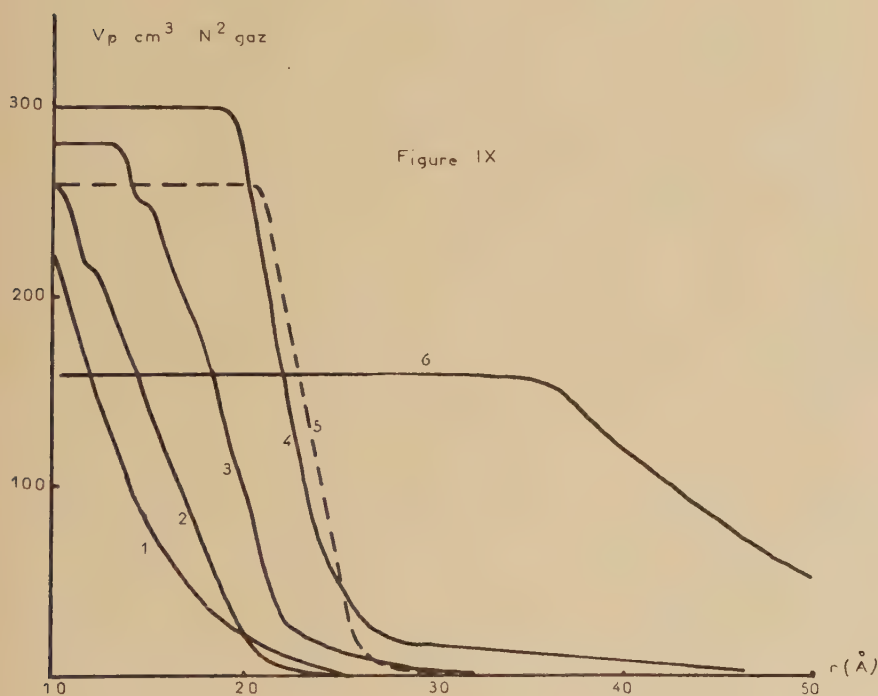
Ce gel commence à se déshydrater vers 100°C et sa dissociation se poursuit régulièrement. Elle ressemble à celle du gel de boehmite dans les mêmes conditions et est simplement décalée d'une centaine de degrés par rapport au traitement en vitesse infiniment lente de montée en température. L'évolution de composition chimique et de texture est exposée dans le Tableau XII et les fig. V et VI.

TABLEAU XII

Température	$\text{H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$	S (m ² /g)	Isotherme
20° C	2.9	580	I
250° C	1.65	620	I
300° C	1.3	620	I
350° C	1.0	640	I
400° C	0.65	490	I et IV
500° C	0.2	400	IV
600° C	0.00	350	IV
700° C	0.00	310	IV
900° C (4 h.)	0.00	100	IV
900° C (12 h.)	0.00	80	—

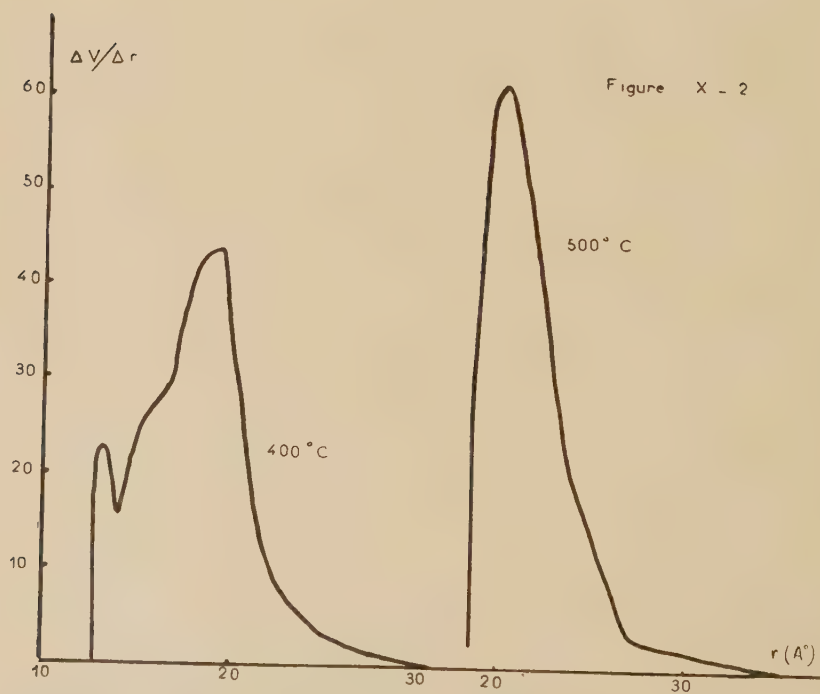
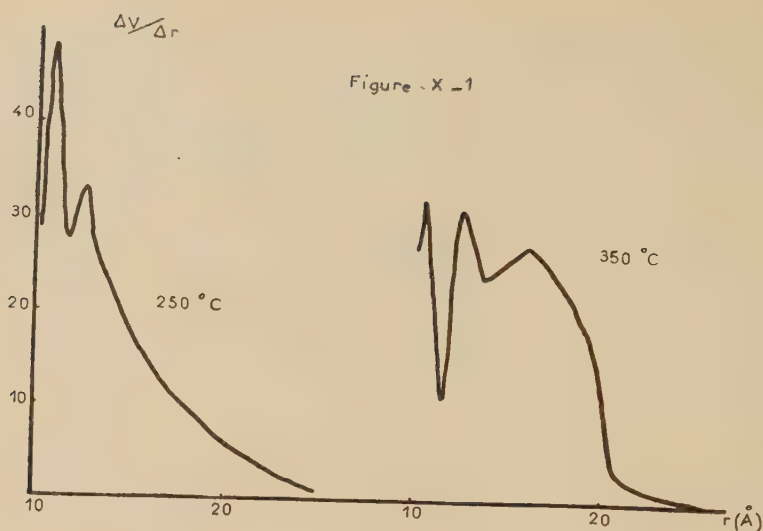
La surface spécifique augmente légèrement jusqu'à la composition Al_2O_3 , H_2O , puis, comme dans le cas du chauffage lent, elle diminue légèrement. L'évolution texturale est cependant très différente. En effet, les isothermes, initialement du type I, évoluent progressivement vers le type IV lors de la diminution de surface.

Le volume des pores augmente d'abord régulièrement au cours de la déshydratation. Puis, lorsque la température continue à s'élever, un « sintering » plus prononcé se produit et le volume des pores diminue en même temps que la surface (fig. IX).

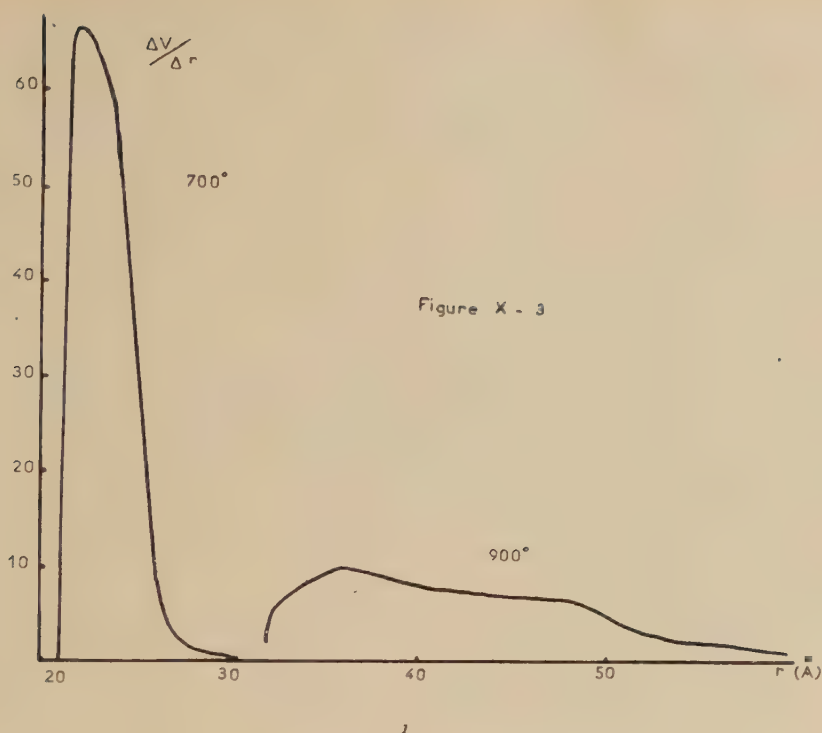


Courbes cumulatives des volumes poreux des produits de déshydratation du gel purifié en milieu alcoolique lors de traitements thermiques rapides.
1: 250° C - 2: 350° C - 3: 400° C - 4: 500° C - 5: 700° C - 6: 900° C

Les courbes de distribution de la taille des pores montrent que le solide possède initialement une texture poreuse à double distribution de pores à 12 et 13 angstroms (fig. X-1). Lorsque la température augmente, la taille des pores se développe et devient plus uniforme, le rayon le plus probable étant de l'ordre de 21 angstroms (fig. X-2 et 3). C'est ce que laissait prévoir l'évolution de l'isotherme vers le type IV.



Courbes de répartition des rayons de pores des produits de déshydratation du gel purifié à la potasse alcoolique lors de traitements thermiques rapides.



A 900° C, la texture est partiellement détruite, les dimensions des pores ont encore augmenté et le rayon est assez variable.

Lors du chauffage rapide, on observe la même succession des phases que dans le chauffage lent, mais leur apparition est décalée de quelques centaines de degrés. A 900° C, l'alumine *alpha* ou corindon commence à apparaître, ce dernier phénomène est curieux. En effet, l'apparition d'alumine *alpha* a rarement été observée lors de la calcination des hydrates cristallisés, à des températures aussi basses, sauf dans le cas du diaspore qui se décompose directement en corindon vers 500° C.

c) Sels d'aluminium.

Nous avons étudié les sels d'aluminium des trois acides usuels, nitrique, chlorhydrique et sulfurique. Afin de nous rapprocher du protocole de Parravano et Onorato (51), nous avons abandonné la montée linéaire de température. Le sel d'aluminium est brutalement porté à la température désirée et laissé 15 h. à cette température, sauf l'échantillon traité à 900° C qui n'est resté que 5 heures dans le four. Les résultats de cette étude sont résumés dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

Température	S (m2/g) sulfate	S (m2/g) chlorure	S (m2/g) nitrate
400° C	25	80	100
500° C	25	110	135
600° C	25	160	160
700° C	20	160	170
900° C	20	40	115

Le sulfate ne présente qu'une faible surface spécifique quelle que soit la température à laquelle il est soumis. Cela ne saurait surprendre. En effet, le sulfate d'aluminium se déshydrate entre 100 et 345° C, puis le sel anhydre reste stable jusqu'à 600° C (92). A cette température relativement élevée, l'alumine obtenue cristallise immédiatement. Les études de structure confirment ce point de vue. Jusqu'à 600° C, les diagrammes de diffraction X révèlent la présence de sulfate d'aluminium anhydre et à 900° C, d'alumine *éta* relativement bien cristallisée.

Le chlorure est beaucoup moins stable et commence à se décomposer vers 200° C (51). Il possède alors une surface spécifique importante. Ses isothermes d'adsorption sont du type II, caractéristique de rayons de pores de dimensions assez variables.

Comme nous l'avons observé, le nitrate d'aluminium commence à se décomposer vers 100° C. Les alumines obtenues ont une surface beaucoup plus importante que celle résultant du traitement lent. De plus, leur rayon de pore est à peu près uniforme, ce qui se traduit par une isotherme d'adsorption du type IV.

L'évolution cristalline de ces deux sels est identique à celle du traitement en vitesse infiniment lente de montée de température, l'apparition des phases étant simplement décalée d'une centaine de degrés. La recristallisation vers 900° C entraîne une diminution de la surface spécifique.

CONCLUSIONS.

Les gels amorphes obtenus par voie aqueuse ont une plus grande stabilité thermique que les gels mieux organisés. Eux-mêmes exempts de porosité, ils sont de plus incapables d'engendrer par traitement thermique des solides à texture poreuse très développée. Mais ce sont des gels impurs. Lorsqu'ils sont purifiés à la potasse alcoolique, leur surface devient très importante. Au cours de leur déshydratation thermique, ces gels purifiés subissent des évolutions de composition chimique, texture et structure, qui présentent beaucoup d'analogies avec celles observées pour le gel de boehmite. Ce

dernier possédait une teneur anormalement élevée en eau combinée (au moins $1,5 \text{ H}_2\text{O} / \text{Al}_2\text{O}_3$), c'est-à-dire non dosable par la méthode K. Fischer et non éliminable sous vide à la température ordinaire. Le gel purifié en milieu alcoolique a une teneur en eau combinée encore plus forte, sensiblement double et une surface également à peu près double. A l'opposé du premier, il révèle à l'examen spectrophotométrique infrarouge la présence de bandes particulières à l'un des trihydrates d'alumine. Une partie de l'eau de constitution est donc liée à l'alumine de la même manière que dans la phase bayérite. Cependant, le solide possède nombre de caractères propres à la phase boehmite (ou pseudo-boehmite) très dispersée. La seule interprétation plausible qui paraît pouvoir être avancée, consisterait à admettre que l'excès d'eau sur la formule stoechiométrique de la boehmite est le fait de molécules d'eau fixées par des ions superficiels afin de satisfaire aux exigences de coordinance de ces ions. L'eau en excès croît souvent avec la surface du gel, donc avec le nombre d'ions superficiels. Une telle hypothèse expliquerait la labilité particulière de cette eau excédentaire. La déshydratation commence dès qu'on porte sous vide un de ces gels au-dessus de la température ordinaire alors qu'il faut attendre 140°C pour que débute la décomposition d'un trihydrate cristallisé. Une déshydratation superficielle concorde en même temps avec l'absence de toute modification de structure et de texture tant que dure cette phase de la dissociation thermique (jusque vers 200°C).

Le chauffage rapide qui diminue simplement la stabilité thermique des gels amorphes impurs paraît favoriser un état monodispersé pour le gel amorphe purifié à la potasse alcoolique. Ce même effet se retrouve pour le nitrate d'aluminium. Il semble plausible d'invoquer le « souvenir de l'échantillon » déjà envisagé par Hütig (1).

De plus, dans le cas des sels, les alumines obtenues ont une surface très supérieure à celles des alumines préparées par chauffage en montée infiniment lente de température. Le chauffage rapide en ne permettant pas la recristallisation, permet de saisir les étapes intermédiaires de celles-ci.

CHAPITRE CINQUIEME

Structure des alumines désorganisées

Les procédés efficaces d'obtention de cristaux bien développés sont fondés sur des processus de cristallisation à partir d'une phase liquide, d'une phase vapeur ou d'une solution. Si ces processus sont suffisamment lents, les cristaux peuvent atteindre des dimensions appréciables. La condition primordiale généralement indispensable à l'obtention d'une phase bien cristallisée est donc la présence d'une phase fluide sursaturée par rapport à l'espèce chimique isolée à l'état cristallin.

En l'absence de phase fluide, par contre, la situation est complètement différente. La croissance des cristaux de la phase en voie de formation à partir d'une ou plusieurs phases solides préexistantes est conditionnée par des réarrangements d'atomes. Les possibilités qu'offrent de tels réarrangements sont très limitées. C'est ce qui se passe pour tout changement de phase dans l'état solide et notamment lors des processus de dissociation thermique des hydrates d'alumine. Il faut donc s'attendre à ce que les phases engendrées dans ces conditions présentent des caractères structuraux plus ou moins nettement différents de ceux de mêmes phases obtenues à partir d'une phase fluide.

Une première conséquence intéressante des nombreuses transitions solide $\longrightarrow$ solide est la conservation de la forme externe des cristaux. Ceci peut être observé pour les hydrates d'alumine, soit avec le microscope électronique pour les poudres fines (88), soit avec

le microscope optique pour les cristaux assez gros (21 - 59). Mais l'architecture initiale est presque complètement conservée. On peut trouver intacts dans les nouvelles phases formées certains éléments de structure de l'hydrate ou de tout autre composé initial. C'est au moins une des causes qui provoquent les phénomènes connus dans la bibliographie sous le nom de « souvenir des catalyseurs » (1).

En ce qui concerne les hydrates d'alumine et leurs produits de déshydratation, Ervin (93) a montré qu'une telle conservation des arrangements atomiques permet d'expliquer, au moins en partie, la structure et la filiation des alumines anhydres provenant de la décomposition thermique de ces hydrates.

Des quatre hydrates d'alumine cristallisée, la boehmite et le diaspore répondent tous les deux à la formule $AlO(OH)$ et cristallisent dans le système orthorhombique (95 - 98 - 103 - 104). Les atomes d'oxygène dans le diaspore sont presque équivalents, chacun étant lié à un autre atome d'oxygène par un atome d'hydrogène (95). Dans la boehmite, par contre, il y a deux types d'atomes d'oxygène : les uns sont liés avec les autres par des ponts d'hydrogène, formant ainsi les ions hydroxydes, les autres ne sont liés à aucun atome d'hydrogène et il faut les considérer comme des ions oxygène (93 - 103). On doit rechercher toutefois la différence fondamentale entre la boehmite et le diaspore dans le mode d'assemblage des atomes d'oxygène. Dans le diaspore, ils forment un assemblage hexagonal compact, dans la boehmite par contre, ils constituent des feuilletts ou des couches qui sont reliés par des ponts hydrogène dirigés. Cependant, à l'intérieur des feuilletts, les atomes d'oxygène sont disposés en un assemblage cubique compact. C'est une observation faite par Ervin en 1952, qui permet d'expliquer certaines particularités des oxydes de transition.

Le diaspore se décompose directement sous l'action de la chaleur en α alumine (corindon), oxyde caractérisé par un assemblage hexagonal compact des atomes d'oxygène. La boehmite, par contre, se décompose en un oxyde mal organisé souvent appelé alumine *gamma*, ayant une structure très proche de celle des spinelles, les atomes d'oxygène se trouvent donc en assemblage cubique compact. C'est seulement aux températures élevées (1000° C environ) que l'oxyde *gamma* se transforme en oxyde *alpha*. C'est en tenant compte de cette filiation et des analogies déjà observées avec les composés du fer que Haber (105) a proposé de classer les hydrates d'alumine en deux séries :

- la série *alpha* qui donne directement le corindon par décomposition thermique ;
- la série *gamma* qui montre la phase intermédiaire de structure cubique (spinelles).

Les recherches de ces dernières années ont cependant démontré que l'oxyde *gamma* peut prendre des formes cristallographiques multiples et cette complexité de l'évolution cristalline a pour conséquen-

ce la formation de toute une série de phases de transition (22). En effet, dans la boehmite, la moitié des atomes d'oxygène se trouve à l'intérieur des feuillets, tandis que l'autre moitié, reliée par le pont hydrogène, se trouve sur la surface des feuillets. Si la boehmite se décompose, un quart des atomes d'oxygène est éliminé. On peut penser que le départ des oxygènes affecte uniquement les atomes se trouvant sur la surface des feuillets, tandis que les oxygènes situés à l'intérieur des couches restent intacts. Les feuillets se rapprochant, les atomes d'oxygène forment un assemblage cubique compact dont le motif est déjà préexistant dans les feuillets de la boehmite. Les atomes d'aluminium se trouvent toutefois dans des positions arbitraires et une diffusion de ces atomes à travers le réseau devient nécessaire pour qu'ils prennent leur position d'équilibre. Vue sous cet angle, la multiplicité des formes cristallines observées pour les oxydes de transition devient compréhensible. En effet, tous ces oxydes (*éta*, *ro*...) sont caractérisés par la présence sur leur diagramme de diffraction d'une raie forte à 1,4 angstroms environ, tandis que les autres raies sont d'intensité beaucoup plus faible. Si on admet pour ces aluminés la structure de base des spinelles, cette raie correspond à la réflexion 440 (plan passant par tous les centres des positions d'oxygène ainsi que par les centres de toutes les positions possibles des cations). Dans toute structure ayant les atomes d'oxygène en assemblage cubique compact, cette raie est très intense et le rayon de l'ion oxygène est déterminé par la distance du plan correspondant à cette réflexion au centre de l'ion. Les autres raies sont tributaires des positions des atomes d'aluminium, et la variation de leur intensité ainsi que leur nombre sont donc déterminés par la diffusion et la migration de ces atomes. En effet, si on élève la température, les clichés deviennent plus riches en raies, ce qui indique une diminution du désordre. L'assemblage cubique compact des atomes d'oxygène est toutefois conservé même à haute température, donnant lieu aux oxydes relativement bien organisés (*thêta*, *delta*, *kappa*, etc.). Un réarrangement du réseau oxygène a lieu seulement à très haute température aboutissant à un assemblage hexagonal compact caractérisant l'oxyde *alpha*.

Au cours de ce travail, nous avons pu mettre en évidence un certain nombre d'hydrates et d'aluminés anhydres de structure inconnue. Afin de pouvoir discuter la structure de ces précipités, nous allons d'abord étudier la structure de la boehmite.

STRUCTURE DE LA BOEHMITE.

La boehmite cristallise dans le système orthorhombique avec les axes :

$$a = 2,86 \text{ angstroms} \quad b = 12,2 \text{ angstroms} \quad c = 3,69 \text{ angstroms}$$

La symétrie du groupe est $Cmcm$ ($D2h$) déterminée par l'analyse des réflexions absentes et par analogie avec la lépidocrocite (98 - 104).

Quatre atomes d'oxygène sont désignés par OI dans la figure XI et quatre autres atomes par OII.

OI forme un octaèdre déformé autour des atomes d'aluminium. Les octaèdres sont réunis par les arêtes, sauf dans la direction c où les octaèdres se joignent par les sommets et ils forment des couches doubles parallèles au plan x, z .

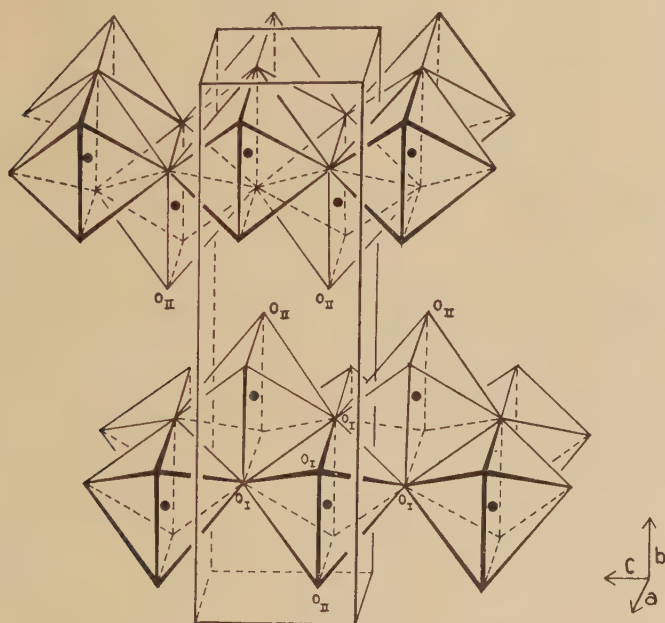


Figure XI

Maille de la boehmite : couches de composition $AlO(OH)$ parallèles au plan x,z . D'après (103).

Les atomes OI appartiennent à quatre octaèdres tandis que les atomes OII appartiennent à deux seulement. Ce sont ces derniers qui réunissent les feuillets par un pont hydrogène. Etant donné que ces ponts sont relativement faibles, les cristaux de boehmite se cliquent facilement. On peut s'attendre aussi à des distorsions dans la direction de l'axe b , ce qui pourrait expliquer les variations observées d'un échantillon à un autre dans la largeur des raies ainsi que dans leur intensité. La pseudo-boehmite α est probablement également à classer parmi des boehmites ayant une distorsion suivant l'axe b . Nous donnons dans le tableau XIV un diagramme de poudre

typique de ce monohydrate en indiquant les indices h. k. l. pour certaines raies, ce qui nous sera utile pour une discussion ultérieure.

TABLEAU XIV

d (Å)	I/I ₀	h. k. l.
6.20	1.0	0 2 0
3.17	0.8	1 2 0
2.35	0.8	0 3 1
2.06	0.3	
1.98	0.2	
1.86	0.8	0 0 2
1.77	0.2	
1.66	0.3	
1.53	0.2	
1.45	0.4	2 0 0

STRUCTURE DU GEL PURIFIÉ A LA POTASSE ALCOOLIQUE.

Le diagramme de diffraction X de ce gel rappelle ceux obtenus pour certains composés à structure feuilletée, tout en ayant certaines raies en commun avec la boehmite, ainsi qu'il ressort de l'examen du tableau XV.

Toutes les raies d'indices 0k0, hk0 et 0kl, sont absentes, à l'exception d'une seule raie à 3,27 angstroms qui pourrait correspondre à la raie 120 de la boehmite. A l'emplacement des raies 031, 041 et 150 de la boehmite, s'observe un faible voile continu. Mais il importe de souligner que la raie à 3,27 angstroms a un aspect très différent de celui des autres raies du même cliché, elle est beaucoup plus large, donc assez mal définie bien qu'assez intense. On peut alors supposer que cette raie ne fait pas partie du groupe de raies à 2,37, 1,86 et 1,45 angstroms, elle ne saurait donc être considérée comme la réflexion 120 de la boehmite. Cette supposition est justifiée dans une certaine mesure par le fait que l'équidistance mesurée est un peu plus grande que celle observée pour cette combinaison (3,15 angstroms).

Dès lors, on peut admettre que le gel purifié à l'alcool est constitué de feuillets de boehmite relativement bien cristallisée dans les directions des axes *a* et *c* (absence totale des raies d'indices 0k0, 0kl et hk0), mais dont l'empilement suivant l'axe *b* est défectueux ou plus exactement différent de celui observé dans un cristal normal de monohydrate. Il semble que les ponts hydrogène seraient coupés. Les demi-feuillets auraient la possibilité de glisser sur eux-mêmes ou de s'écarter par gonflement comme on peut le voir sur la fig. XI.

TABLEAU XV

Gel purifié en milieu alcoolique			Gel purifié en milieu alcoolique Déshydraté à 300° C		
d (Å)	I/I ₀	Remarques	d (Å)	I/I ₀	Remarques
9.6	1.0		9.6	1.0	Large
3.2	0.5	Large	3.2	0.6	Large
2.4	0.1	Très large	2.4	0.25	Large
2.05	0.1	Très large			
1.83	0.4		1.85	0.4	
1.43	0.3		1.43	0.2	
1.3	0.1	Large	1.3	0.1	
1.13	0.1				

Gel purifié en milieu alcoolique Déshydraté à 400° C			Gel purifié en milieu alcoolique Déshydraté à 500° C		
d (Å)	I/I ₀	Remarques	d (Å)	I/I ₀	Remarques
3.1	1.0	Très large	3.1	1.0	Très large
2.3	2.3	Large	2.3	0.7	Très large
1.8	0.2	Large			
1.43	0.5		1.4	0.4	Très large

Toutefois, l'hypothèse ainsi avancée n'a sans doute pas de valeur définitive et de nombreuses expériences seront encore nécessaires pour définir avec la précision voulue la structure de ce gel. Il est d'ailleurs intéressant de souligner à nouveau que les spectres infra-rouges mettent en évidence les caractères communs aux liaisons oxhydriques de ce solide et à celles de la bayérite.

Puisque le gel purifié en milieu alcoolique est beaucoup plus hydraté que la boehmite, il faut admettre que les hydroxyles sont fixés par les atomes se trouvant sur la surface des feuillets, ce qui provoque un arrangement des atomes différent de celui que l'on trouve dans la boehmite. En effet, la décomposition thermique de ces gels mène à des alumines anhydres différentes de ce que l'on peut observer pour un gel de boehmite (pseudo-boehmite b) ou d'une boehmite cristallisée. Comme on peut le voir dans le tableau XV, la décomposition à basse température de ces solides aboutit à une phase

anhydre nouvelle caractérisée par un diagramme de rayons X particulièrement pauvre en raies. Il faut remarquer aussi que la diffusion continue très intense indique qu'une certaine quantité de matière se trouve dans un état totalement désorganisé. Cependant la raie à 1,4 angstroms environ est présente et, si on suit la proposition d'Ervin, elle caractérise l'oxygène en assemblage cubique compact. Mais si, sur les diagrammes des alumines obtenues à basse température (*kappa*, *ro*, *éta*, *gamma*) elle est toujours la raie ayant la plus grande intensité, dans le diagramme qui nous intéresse, elle a une intensité modérée par rapport aux autres raies. L'organisation de cette phase doit donc être différente de celle qu'on trouve dans les alumines de transition classiques.

Cette alumine anhydre nouvelle que nous allons appeler par la suite alumine *oméga*, apparaît à 300° C. Elle est stable au-delà de 500° C, température à laquelle elle est souvent la seule phase présente dans les produits de décomposition du gel purifié à la potasse alcoolique. Au-delà de 500° C, une nouvelle évolution cristalline s'amorce, menant à l'alumine *éta*.

Il faut remarquer que, parfois, une faible partie du gel se réorganise en boehmite, à la suite d'un traitement thermique modéré, et dans ce cas, il est possible d'observer des produits de décomposition de ce monohydrate mélangé à la phase alumine *oméga*.

Avant d'étudier la structure des gels obtenus en milieu aqueux, ainsi que celle de leurs produits de décomposition, nous allons discuter les résultats obtenus pour les produits de la dissociation thermique des sels d'aluminium.

STRUCTURE DES SELS D'ALUMINIUM.

a) Chlorure d'aluminium.

Comme il a déjà été indiqué, les chlorures d'aluminium commencent à se décomposer à 100° environ. Une désorganisation s'amorce qui aboutit à 200 ou 300° C, suivant le mode de chauffage, à une alumine anhydre, de structure très désorganisée. Il nous est possible de donner quelques précisions sur cette phase qui a été qualifiée d'amorphe par nos prédécesseurs (53) et qui semble rester stable jusqu'à 500° C environ.

En effet, l'alumine anhydre obtenue, bien que très peu organisée, donne des diagrammes de rayons X caractéristiques. Nous allons appeler cette phase alumine *phi*. Cette appellation se justifie par le fait que l'on obtient la même phase par décomposition de sels d'aluminium, comme nous le verrons dans la suite de cet exposé.

Elle est caractérisée par un voile presque continu allant du centre du diagramme jusqu'à 2,6 angstroms environ. Notons cependant,

tout de suite, que le voile ainsi défini n'est pas entièrement continu et on peut distinguer, suivant les cas, une bande d'intensité un peu plus élevée à partir de 4 angstroms environ. La largeur de cette bande et son intensité semblent varier avec le mode de chauffage comme avec le produit de départ. On distingue ensuite une raie relativement forte à 2,2 angstroms environ, puis une bande très large et souvent très faible à 1,4 angstroms environ. L'aspect de ces éléments de diagrammes et notamment la bande 1,4 angstroms, dépend aussi du mode de traitement thermique et du produit de départ. D'une manière générale, le phénomène de diffraction à 1,4 angstroms est très faible pour les produits obtenus à basse température et peut même passer inaperçu. Au fur et à mesure que l'on prolonge la durée de chauffage et qu'on augmente la température, l'intensité de cette bande devient plu's forte. Elle est généralement bien décelable à partir de 300 - 400° C environ.

Au cours des traitements ultérieurs, elle se rétrécit et s'accroît et à 550° C, en passage par paliers successifs de température, la phase *phi* se décompose en un mélange d'alumine *éta* et d'alumine *khi*. A plus haute température (800° C), on voit apparaître un diagramme qui est essentiellement caractéristique de l'alumine *théta*, mais qui contient des éléments du diagramme de l'alumine *kappa*. La phase *phi* se place, au point de vue de l'organisation, entre la phase *ro* (caractérisée par une seule raie à 1,4 angstroms environ) observée sous condition spéciale pour la décomposition de l'hydrargillite (99) et les phases *khi* et *éta* qui sont aussi d'ailleurs les produits de décomposition de la phase *phi*.

b) Nitrate d'aluminium.

Le nitrate d'aluminium commence à se décomposer vers 100° C. On obtient alors un diagramme de diffraction X dont les caractéristiques sont données dans le tableau XVI.

TABLEAU XVI

d (Å)	I/I ₀	Remarques
9.0	1.0	
4.5	0.3	Raie large
4.5		
à		
2.9	0.2	Bande de diffraction
2.3	0.2	Raie large
2.3		
à	0.1	Bande de diffraction
1.85		
1.4	0.1	Bande large et faible
1.5		

A 200° C en chauffage lent, on peut observer la phase *phi* mélangée avec de la matière désorganisée, ce qui se traduit sur le diagramme des rayons X par un voile presque continu. A 300° C, la phase *phi* persiste, ainsi que la matière désorganisée, mais on peut distinguer les raies appartenant à des alumines de transition classiques. A 400° C, on observe un mélange des alumines *éta* et *khi*, mais également la présence de matière amorphe. A 500° C, l'alumine *éta* est prépondérante, mais on peut voir encore la raie à 2,12 angstroms, caractérisant l'alumine *khi*. A haute température, on peut déceler l'alumine *éta* et un chauffage prolongé à 900° C mène à l'alumine *alpha*.

Si le chauffage est rapide, on observe la même succession des phases, mais leur apparition est décalée de quelques centaines de degrés.

STRUCTURE DU GEL AMMONIACAL A pH 5,1 ET SON EVOLUTION AU COURS DES LAVAGES.

Le gel précipité à pH 5,1 est amorphe. On distingue cependant sur les clichés de diffraction des rayons X, trois halos larges et flous à 4,5 - 2,3 et 1,45 angstroms. Ces faits avaient déjà été signalés par Weiser et ses collaborateurs et il faut ajouter que le premier halo est très mal défini, à cause de la diffusion continue intense aux petits angles. En outre, il est important de signaler qu'on obtient les mêmes clichés avec les alumines obtenues par la décomposition des alcoolates d'aluminium (49).

Les lavages répétés de ce gel équivalent à un lent vieillissement dans l'eau. L'évolution structurale est importante et complexe. Elle se traduit par la disparition de la phase amorphe et l'apparition de phases de mieux en mieux organisées.

Dans le cliché du gel ayant subi cinq lavages, on observe une raie très intense à 11,6 angstroms, et une raie large à 5,8 angstroms, des bandes de diffraction dont les bords correspondent aux emplacements des raies de la boehmite et enfin une raie à 1,45 angstroms correspondant à la réflexion 200 de la boehmite.

Après onze lavages, les deux premières raies sont déplacées vers les angles plus petits, tandis qu'on peut distinguer deux raies respectivement à 1,45 et 1,86 angstroms à l'emplacement des raies 200 et 002 de la boehmite.

Après 17 lavages, une raie à 2,35 angstroms s'ajoute aux autres. A l'emplacement de la raie 120 de la boehmite, s'observe alors un halo assez renforcé pour se distinguer du voile dû à la diffusion continue relativement intense.

A partir de 23 lavages, la pseudo-boehmite b apparaît. Cependant la raie à 12 angstroms est encore visible, mais celle à 5,8 angstroms a disparu. La diffusion continue persiste depuis le centre du diagramme jusqu'à la raie 3,2 angstroms de la pseudo-boehmite, ainsi que dans la zone comprise entre les raies 2,35 et 1,85 angstroms de

cette combinaison, ce qui indique la persistance de matière désorganisée.

Au cours des lavages ultérieurs, la structure de la pseudo-boehmite *b* s'affirme, tandis qu'on observe un affaiblissement progressif de la diffusion continue et de l'équidistance 12 angstroms environ.

L'évolution du gel à pH 5,1 au cours des lavages est donc caractérisée par l'apparition d'éléments de structure qui s'apparentent au diagramme de la boehmite et par l'apparition, au début des lavages des raies à 11,8 et 5,8 angstroms, qui disparaissent ensuite. Ces raies se retrouvent dans le gel précipité à pH 7,1. On peut penser qu'elles traduisent une organisation particulière qui constituera en grande partie la structure du gel purifié à la potasse alcoolique.

Le diagramme du gel chauffé à 100° C est pratiquement le même que celui qu'on a pu observer pour le nitrate d'aluminium traité à la même température (Tableau XVI). A 200° C environ, la phase *phi* fait une apparition plus ou moins fugitive. En effet, sa présence dépend uniquement de l'état d'évolution de la préparation initiale. Si la préparation est amorphe et contient les trois bandes de diffraction déjà indiquées, la présence de la phase *phi* est assez nette. Mais quand on calcine des préparations mieux lavées, l'apparition de cette phase peut être fugace ou indécélable. Etant donné que la phase *phi* s'observe aussi pour la décomposition du nitrate d'aluminium, on peut penser que la présence de cette phase est déterminée par la quantité d'ions nitrate contenus dans un échantillon. Contrairement à ce que l'on observe pour $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, la phase *phi* se désorganise déjà à 300° C ; ce qui souligne encore sa parenté avec le nitrate d'aluminium. En effet, à cette température, on obtient un cliché caractérisé par un voile continu et intense, allant du centre du diagramme jusqu'à 1,7 angstroms environ. On peut toutefois bien distinguer la raie 1,4 angstroms environ, et deviner la présence de quelques raies à l'intérieur du voile, raies probablement caractéristiques des phases *éta* et *khi*. A 400° C, on observe un mélange d'alumine *éta* et d'alumine *khi*. Les raies sont noyées dans une diffusion continue toujours intense. A 500° C, l'alumine *khi* a disparu et il ne subsiste plus qu'un mélange d'alumine *éta* et de matière désorganisée. Ce n'est qu'à 700° C que la matière désorganisée disparaît et que l'alumine *éta* reste la seule phase présente.

Il est significatif qu'entre 200 et 300° C, le gel perd très peu d'eau comme nous l'avons déjà noté dans le chapitre précédent. D'après l'analyse aux rayons X, on peut constater que dans cet intervalle de température, la phase *phi* ainsi que la matière désorganisée se réorganisent, tout au moins partiellement, en phases *éta* et *khi*. Le faible départ d'eau observé est peut-être explicable par cette réorganisation structurale, puisqu'on sait que le mélange aluminés *éta* et *khi*, résultant de la décomposition de l'hydrargillite, est également très riche en eau de constitution.

CONCLUSIONS.

L'étude aux rayons X des gels obtenus en milieu aqueux met en évidence la structure très désorganisée des précipités initiaux. Il en est aussi de même, très probablement, pour tous les gels obtenus à des pH différents; toutefois, la cristallisation étant très rapide au fur et à mesure que le pH s'approche de 7 ou le dépasse, on n'observe pas toujours la phase désorganisée initiale. Il est important de souligner que la même phase amorphe s'observe aussi pour les gels d'alumine obtenus par l'hydrolyse des alcoolates d'aluminium (49). Mais l'analogie va encore plus loin; en effet, les produits de décomposition d'un gel obtenu par hydrolyse des alcoolates sont identiques autant qu'on peut en juger d'après les clichés de diffraction X, à ceux de l'alumine *phi* décrite plus haut.

L'alumine *phi* se distingue des autres alumines de transition par un état de désordre plus poussé qui affecte d'ailleurs aussi, contrairement à ce qu'on peut observer pour les alumines *éta*, *ro*, etc., l'organisation des atomes d'oxygène. Si les autres alumines de transition ont une architecture caractérisée par une organisation assez nette des atomes d'oxygène en assemblage cubique compact, dans l'alumine *phi*, cette organisation doit être défectueuse, au moins pour les produits obtenus à basse température. Ce n'est qu'un chauffage prolongé ou une augmentation de la température qui permet aux oxygènes de prendre leur position, ce qui mène alors aux alumines de transition *éta* et *khi*. Il est intéressant de noter que l'alumine *khi* a été observée jusqu'ici seulement dans les solides anhydres résultant de la décomposition de l'hydrargillite. Sans vouloir aller jusqu'à prétendre que les gels amorphes qui résultent de la précipitation à faible pH sont identiques à l'hydrargillite, on peut cependant penser que certains arrangements atomiques dans ces produits et dans l'alumine *phi* doivent avoir une certaine parenté avec ceux de cet hydroxyde d'aluminium. Une analyse Fourier de ces préparations mal organisées devrait pouvoir apporter des précisions sur l'organisation intime de ces solides.

Comme nous l'avons vu, les gels amorphes évoluent rapidement en milieu aqueux. Un premier terme de cette évolution conduit à la pseudo-boehmite *b* en passant par de nombreuses phases que l'on peut interpréter comme étant de la boehmite dont la cristallisation est défectueuse suivant l'axe *b*. Si, pour éviter l'action de l'eau, on purifie le gel en milieu alcoolique, on obtient également des solides ayant une structure ressemblant à celle de la boehmite. Toutefois, l'étude des phases résultant de la décomposition thermique du gel purifié en milieu alcoolique montre qu'il y a des différences entre la structure de la boehmite et celle de ces gels. L'alumine anhydre, obtenue à basse température à partir de ce gel, ne s'identifie point à celle attendue d'une décomposition d'une boehmite ou d'un gel de boehmite. Qui plus est, elle ne s'identifie même pas à une alumine

de transition connue jusqu'ici. Elle montre des caractéristiques structurales qui indiquent une organisation quelque peu différente de celles qu'on observe normalement pour les alumines de transition. On peut penser, comme nous l'avons déjà indiqué, que le degré d'hydratation de ces gels, très supérieur à celui de la boehmite bien cristallisée, entraîne certaines particularités de structure menant à un comportement thermique différent.

Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée dans une certaine mesure par le spectre infrarouge obtenu par le gel purifié en milieu alcoolique, spectre montrant la présence de bandes caractéristiques de la bayérite.

En résumé, nous avons pu mettre en évidence deux alumines anhydres de structure inédite, que nous avons désignées par alumine *phi* et alumine *oméga* pour la clarté de cet exposé. Toutefois, nous ne pouvons encore prétendre qu'il s'agit de phases d'alumine anhydre pure et définie comparable aux alumines *éta*, *khi*, etc. En effet, les gels utilisés pour l'obtention de ces phases anhydres contenaient des impuretés (anions) et le gel purifié par la potasse alcoolique contient l'ion potassium comme impureté. Il n'est pas exclu que ces ions aient une action stabilisatrice vis-à-vis des structures que nous avons observées, peu concordantes avec celles des alumines de transition. Ce serait l'ion chlore qui exercerait le plus nettement cette action vis-à-vis de l'alumine *phi*.

Analyse thermique différentielle des gels d'alumine désorganisée

Il est intéressant d'analyser, à la lumière des résultats exposés, les courbes d'analyse thermique différentielle obtenues pour les hydrates d'alumine par Tran Huu-The (109).

La dissociation de la boehmite cristallisée se divise en trois étapes :

- en-dessous de 500° C, le solide a une stabilité remarquable ;
- entre 500 et 580° C, la boehmite se décompose rapidement avec une grosse absorption de calories. En même temps, une texture poreuse se développe et l'alumine *éta* apparaît ;
- au-delà de 580° C, la déshydratation se termine lentement et l'alumine *éta* s'organise progressivement.

Le mécanisme de la dissociation du produit est :



Le gel microcristallin de boehmite se désydrate régulièrement à partir de 160° C. L'endothermicité de la réaction est faible, la texture poreuse très développée est extrêmement résistante. Le mécanisme de la décomposition s'interprète ainsi :



L'hydrargillite commence à se décomposer à partir de 200° C en cinq étapes :

— entre 200 et 250° C, elle donne naissance à de la boehmite avec une faible absorption de calories ;

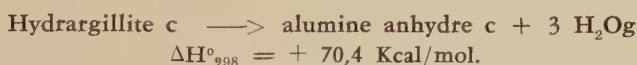
— entre 250 et 280° C, la réaction subit un ralentissement brusque ;

— entre 280 et 390° C, le trihydrate engendre une alumine anhydre selon une réaction très endothermique. La surface spécifique croît rapidement et devient maximum au terme de cette étape ;

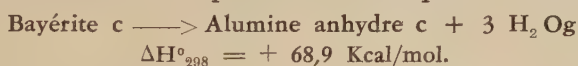
— de 390 à 480° C, la déshydratation progresse lentement en même temps que se produit une réorganisation cristalline faiblement exothermique et un début d'effondrement de la texture poreuse ;

— à partir de 480° C, la boehmite encore présente se déshydrate à une vitesse importante.

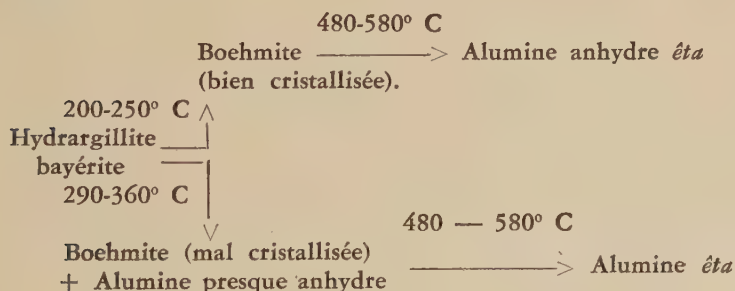
La variation d'enthalpie totale mesurée dans cette dissociation est :



Il n'y a pas de différence fondamentale entre les décompositions de l'hydrargillite et de la bayérite ; toutefois, cette dernière est moins stable et se dissocie très rapidement. L'enthalpie de la réaction est :



Ces résultats permettent de donner le mécanisme de dissociation suivant :



Faute de renseignements structuraux, nous n'avons pu alors formuler des conclusions générales sur la dissociation des gels mal organisés, comme le gel précipité à pH 5,1, le gel purifié à la potasse alcoolique et les produits d'hydrolyse des alcoolates d'aluminium (110). La décomposition s'effectuant très régulièrement, les courbes d'analyse différentielle présentent des encoches endothermiques peu accentuées comme dans le cas du gel de boehmite.

Il semble maintenant possible, avec les renseignements que nous avons apportés sur la structure de tels corps, de fournir quelques éclaircissements sur ces dissociations.

GEL PRECIPITÉ A pH 5,1.

Ce gel désigné par « amorphe IA » dans le mémoire de Tran Huu-The, donne la courbe caractéristique 1 reproduite dans la fig. XII. Remarquons que le produit utilisé n'était pas totalement amorphe, mais correspondait à un produit plus évolué donnant un diagramme identique à celui du gel ayant subi 5 à 7 lavages.

La transformation de l'alumine amorphe en une phase qui ressemble à celle obtenue par déshydratation du nitrate d'aluminium à la même température se fait entre les points a1 et a2, et n'entraîne pas d'effet thermique décelable. L'encoche endothermique peu accentuée entre a2 et a3 correspond à la formation de l'alumine *phi*. Le pic exothermique entre les points a3 et a4 caractérise probablement la recristallisation de la phase *phi* en alumine *eta* et *khi*. On peut donc conclure en bon accord avec les observations concernant la structure de cette alumine, que son état énergétique est plus élevé que celui des aluminés mal organisées *eta* et *khi*. L'encoche exothermique correspondant à sa recristallisation est probablement quelque peu effacée par le fait que le produit initial utilisé est assez évolué et par conséquent, que la quantité d'alumine *phi* formée est relativement faible. En travaillant avec des échantillons ne contenant que cette phase, on pourrait s'attendre à un effet exothermique beaucoup plus important.

PRODUITS D'HYDROLYSE DU METHYLATE D'ALUMINIUM.

Comme il a déjà été mentionné, il est plus facile d'obtenir l'alumine *phi* à partir des chlorures hydratés d'aluminium ou des produits d'hydrolyse des alcoolates d'aluminium. De tels produits ont été étudiés par Tran Huu-The. Les courbes 2 et 3 de la figure XII rendent plus certaine l'hypothèse que nous avons faite. Son travail confirme aussi certaines autres observations que nous avons notées en étudiant la décomposition thermique du nitrate d'aluminium, du chlorure d'aluminium et du gel précipité à pH 5,1. Les aluminés obtenues à partir de produits de départ différents n'ont pas la même stabilité thermique. Ceci semble indiquer que les aluminés que nous avons désignées par *phi* ne sont pas tout à fait identiques malgré la parfaite similitude des diagrammes de diffraction X. Il faudrait sans doute utiliser des techniques plus précises de diffraction et en soumettre les résultats à une analyse de Fourier pour évaluer la structure de tels solides désorganisés. Mais il n'est pas exclu que c'est seulement la nature de l'anion qui détermine la stabilité de l'alumine *phi* obtenue. En effet, les préparations contenant des ions nitrate donnent de l'alumine *phi* peu stable à l'opposé des préparations contenant des ions chlore ou obtenus en calcinant les alcoolates d'aluminium.

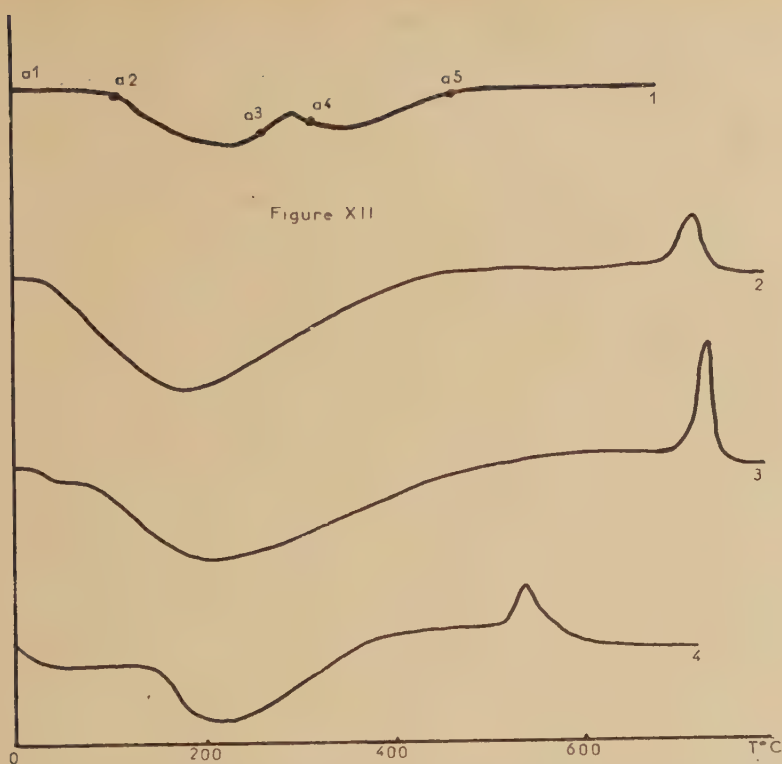


Figure XII

Courbes d'analyse thermique différentielle.

- 1 Gel précipité à pH 5.1 — 2 Produit d'hydrolyse méthylate d'aluminium à 20°.
- 3 Produit d'hydrolyse méthylate d'Al à 100°.
- 4 Gel purifié à la potasse alcoolique.

GEL PURIFIÉ EN MILIEU ALCOOLIQUE.

La courbe obtenue pour ce gel (fig. XII, courbe 4) ne permet de déceler aucun effet thermique jusqu'à 150° C environ. Entre 175 et 350° C, on observe une encoche endothermique assez prononcée qui correspond à la déshydratation du gel conduisant à l'alumine *omega*. A partir de 550° C environ, un pic exothermique très accusé représente la recristallisation de l'alumine *omega* en alumine *êta*.

Ces analyses sont en bon accord, d'une part, avec les observations concernant la structure des phases *phi* et *omega* mal organisées et instables, d'autre part, avec les conclusions de Tran Huu-The qui attribue les crochets nettement exothermiques des courbes d'analyse thermique différentielle des gels amorphes, au passage d'une forme anhydre en une autre plus stable.

Conclusions

Le présent travail avait pour objet l'étude des alumines hydratées « amorphes », « gélatineuses » ou « mal organisées » assez fréquemment mentionnées dans la littérature, afin de lever quelques-unes des contradictions et incertitudes concernant leur composition, leur structure et leur texture.

De notre étude systématique de la précipitation de ces gels, il ressort clairement que des variations même très faibles dans les conditions de préparation et surtout le manque de reproductibilité des expériences qu'entraîne le caractère topochimique de la réaction conduisant aux précipités gélatineux, sont certainement parmi les causes principales de ces incertitudes. On aurait tort de ne pas insister sur la deuxième cause, généralement passée sous silence par de nombreux auteurs. En effet, nous avons souvent constaté que deux précipitations en apparence identiques conduisent à des produits légèrement, ou même assez différents.

Le pH de fin de précipitation a une très grande importance. Les précipités les plus désorganisés sont obtenus aux pH peu élevés. Il est donc nécessaire de travailler dans le domaine où la précipitation est nécessairement incomplète. De plus, les produits obtenus n'ayant pas eu le temps de former des agglomérats, sont instables et ont une forte tendance à se peptiser.

Les précipités obtenus aux pH peu élevés sont malheureusement impurs et contiennent des quantités importantes de l'anion du sel mis en œuvre. La précipitation conduit à des alumines pures lorsqu'elle est complète. Mais, dans ces conditions, on obtient des alumines bien organisées, l'accroissement du pH favorisant la cristallisation.

Lorsque la température de précipitation s'élève, les produits obtenus contiennent une moins grande quantité d'anions, sont mieux cristallisés et moins hydratés que les gels traités à froid. De plus, si la précipitation s'effectue en milieu alcalin, les gels traités à chaud sont constitués essentiellement par du gel de boehmite et ont une

surface spécifique beaucoup plus importante que celle des gels obtenus à froid qui sont des mélanges de bayérite et de boehmite.

La question se posait de savoir s'il existait réellement des gels d'alumine à la fois purs et amorphes. Nous avons apporté une réponse positive à cette question en mettant au point une méthode originale d'obtention de gels d'alumine purs et extrêmement mal organisés. Toute tentative de purification en milieu aqueux entraîne également une recristallisation rapide due à la fois à une élévation de pH et à l'action de l'eau. Nous avons donc été obligés d'abandonner la phase aqueuse et d'opérer la purification en milieu alcoolique. Les produits obtenus possèdent alors une texture microporeuse très développée et une structure particulière. Ils sont constitués de feuillet de boehmite relativement bien cristallisée dans la direction des axes *a* et *c*, mais dont l'empilement suivant l'axe *b* est défectueux ou plus exactement différent de celui observé dans un cristal normal de ce monohydrate : les ponts hydrogènes semblent rompus. Au début de la cristallisation, on aurait une organisation bi-dimensionnelle comme celles que Feitknecht et son école ont observées pour certains hydroxydes et sels basiques (94). De même, dans les gels de boehmite où les ponts hydrogènes rétablis forment une structure tridimensionnelle, celle-ci n'est pas aussi rigide que dans la boehmite cristallisée, un certain désordre des feuillet de monohydrate se manifeste encore.

Dans l'évolution en milieu aqueux du gel traité à la potasse alcoolique, nous avons montré que le traitement en solution acide se traduit par l'apparition d'une nouvelle phase caractéristique, soit d'un sel basique, soit d'une évolution de la structure initiale. Par ailleurs, le vieillissement en milieu peu alcalin (suspension dans l'eau distillée) est beaucoup plus rapide qu'en milieu plus concentré en ions oxhydriles (solution alcaline). Il se traduit par la formation relativement rapide de boehmite, accompagnée d'une baisse considérable de la porosité. Puis la boehmite se transforme lentement en bayérite, tandis que la surface tend progressivement vers zéro.

Il semble bien qu'une étude des solutions des sels d'aluminium et des aluminates alcalins se révèle nécessaire pour comprendre le mécanisme de formation des gels d'alumine en phase aqueuse. Ce mécanisme ne peut naturellement être aussi simple que celui des gels de silice, qui fait appel à une condensation des molécules d'acide ortho-silicique (96). En effet, dans le cas des gels d'alumine, il n'y a pas seulement formation d'une seule espèce chimique plus ou moins cristallisée, mais encore transformation de cette première espèce qui paraît être la boehmite en un produit plus hydraté, la bayérite. Cette dernière est elle-même une variété métastable qui évolue avec le temps vers l'autre variété trihydratée, l'hydrargillite.

Seules les solutions concentrées d'aluminate alcalin ont été assez largement étudiées, car ce sont les plus utilisées industriellement pour la fabrication de l'alumine, produit intermédiaire de l'obtention

de l'aluminium (97). Le comportement particulier de notre gel en milieu alcalin dilué ou concentré fait ressortir les variations de constitution de ces solutions avec leur concentration. Une étude de leurs propriétés sortait du cadre de ce travail consacré à la chimie du solide.

*
* *

L'étude précise des évolutions des gels au cours de traitements thermiques, soit en vitesse finie, soit en vitesse infiniment lente de montée de température, nous a permis de mettre en lumière la stabilité remarquable de la texture et de la structure en dépit de la dissociation. Les gels précipités en milieu acide ou neutre et les sels d'aluminium sont exempts de porosité et de plus incapables d'engendrer par traitements thermique des solides à texture poreuse très développée. Leur décomposition régulière doit être rapprochée de celle observée antérieurement pour le gel microcristallin de boehmite.

Le chauffage rapide diminue simplement la stabilité thermique des gels amorphes « impurs » et paraît favoriser un développement de la porosité pour les sels d'aluminium. Un état monodispersé est observé pour le nitrate d'aluminium et le gel purifié à la potasse alcoolique.

La dissociation thermique des gels nous a également montré que la désorganisation cristalline est favorable à l'exaltation des propriétés d'interface. En effet, l'alumine hydratée purifiée à la potasse alcoolique a une texture poreuse d'un développement jamais observé pour les aluminés (600 m²/g), alors que le gel de boehmite déjà mieux cristallisé a une surface de 300 m²/g et la boehmite cristallisée une surface négligeable. A ces différences de surface spécifique, correspondent des différences marquées du degré d'hydratation. Les teneurs anormalement élevées de ces gels en eau combinée tendent à faire admettre que l'eau peut aussi se fixer sur les ions aluminium superficiels pour satisfaire aux exigences de coordinance de ces ions. En effet, si la boehmite cristallisée répond à une formule voisine de celle du monohydrate, le gel de boehmite a une composition de l'ordre de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,5 \text{H}_2\text{O}$ et notre gel de très grande surface a une teneur en eau proche de $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

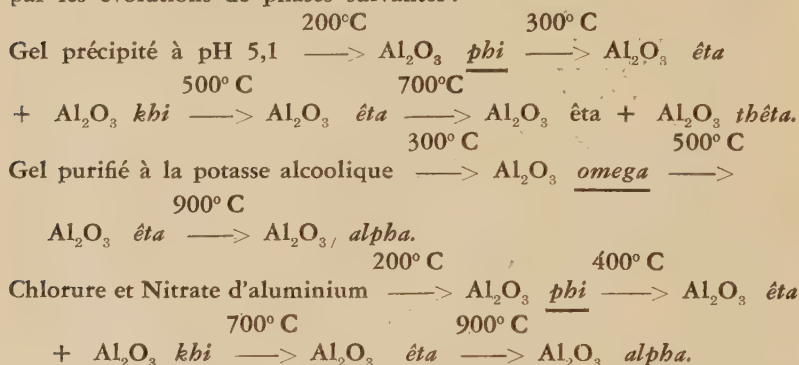
! *
* *

Parmi les produits formés au cours de ces dissociations thermiques, nous avons pu mettre en évidence deux aluminés anhydres de structures encore inédites. La première, que nous avons désignée par le symbole *omega*, se forme pendant la déshydratation du gel

purifié à la potasse alcoolique. Elle est caractérisée par un diagramme de rayons X particulièrement pauvre en raies et une diffusion continue intense. La deuxième, l'alumine *phi*, se forme dans la dissociation des sels d'aluminium et des gels d'alumine impure. Elle paraît être stabilisée par la présence d'ions chlorures. Elle est caractérisée par un désordre poussé qui affecte aussi l'organisation des atomes d'oxygène, contrairement aux autres alumines de transition. Mieux organisée que la phase *ro* observée dans des conditions spéciales lors de la décomposition de l'hydrargillite (99), elle l'est cependant moins que les phases *éta* et *khi* qui sont aussi d'ailleurs les produits habituels engendrés par le chauffage de la phase *phi*.

Lors de ces dissociations thermiques, l'alumine *alpha* commence à apparaître à 900° C, ce dernier phénomène est assez curieux. En effet, l'apparition de corindon a rarement été signalée lors de la calcination des hydrates cristallisés à des températures aussi basses, sauf dans le cas du diaspre qui se décompose directement en alumine *alpha* vers 500° C.

En résumé, la dissociation des différents gels étudiés se traduit par les évolutions de phases suivantes :



Comme nous l'avons déjà remarqué, on ne peut prétendre que les phases anhydres *phi* et *omega* constituent des espèces structurales pures et définies. L'introduction d'une nomenclature était toutefois utile parce qu'elle permet de déduire un certain nombre d'analogies ou de différences ressortant de nos expériences, et de confronter nos observations avec celles de nos prédécesseurs.

* *
*

Au cours de ce travail, nous espérons avoir montré, dans le cas des oxydes hydratés d'aluminium, d'une part le rôle prépondérant des conditions de préparation dans l'élaboration d'adsorbants et catalyseurs, d'autre part, l'importance d'un état très désorganisé ou même amorphe pour obtenir une texture poreuse très développée. Bien

entendu, nous prétendons nullement avoir défini le mécanisme de formation des gels d'alumine hydratée. Il aurait fallu mettre en œuvre d'autres méthodes ainsi que les conceptions capables d'en interpréter les résultats, méthodes et conceptions qui commencent à se préciser, mais elles sont encore trop incertaines pour formuler dès maintenant des indications valables. Il faut donc attendre, car seule la confrontation des indications toujours partielles fournies par chacune des nombreuses techniques employées simultanément, peut constituer la voie vers une meilleure compréhension du mécanisme de précipitation des aluminés hydratés.

Bibliographie

1. HUTTIG G. B., Handbuch der Katalyse, Bd IV, VI, Springer, Wien, 1943.
2. FRICKE R., Hydroxyde and Oxyhydrate, J. W. Edwards, Ann Arbor, Michigan, 1937.
3. MATHIEU M., *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, 223.
4. PRETTRE M., *J. Chim. Phys.*, 47, 1950, 99.
5. CARTERET Y., *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, 625.
6. TRAMBOUZE Y., De MOURGUES L., PERRIN M., *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, 723.
7. MERLIN A., TEICHNER, S., *C.R. Acad. Sc.*, 236, 1953, 1892.
8. FRANÇOIS-ROSSETI J., IMELIK B., *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, 451.
9. BLANCHIN L., Thèse Lyon 1952.
10. PETITJEAN M., Thèse Lyon 1955.
11. GRAHAM, *Ann. Chem. Pharm.*, 121, 1861, 41.
12. WEISER H. B., Colloïd Chemistry, Willey, New-York, 1939.
13. FREUNDLICH H., Colloïd and Capillary Chemistry, Dutton, New-York, 1923.
14. VON WEIMARN, pour résumé des travaux, voir (12), p. 117.
15. KISTLER S. S., *Nature G.B.*, 127, 1931, 741.
16. COHAN L. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1944, 98.
17. GINSBERG et KOSTER, *Zeit. An. Allg. Chem.*, 271, 1953, 41.
18. JELLINEK M. H., FANCKUCHEN Y., *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1949, 2259.
19. ERVIN G., OSBORN E. F., *J. Geol.*, 59, 1951, 381.
20. GOULD R. F., *Ind. Eng. Chem.*, 37, 1945, 796.
21. THIBON H., CHARRIER J., TERTIAN R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, 384.
22. STUMPF, RUSSEL A. S., NEWSOME et TUCKER, *Ind. Eng. Chem.*, 42, 1950, 1398.
23. ROOKSBY H. P., X Ray Identification on Cristal Structure of Clay Mineral, p. 244, The Mineralogical Soc., London, 1951.

24. TERTIAN R., PAPPEE D., CHARRIER J., *C.R. Acad. Sc.*, 238, 1954, 98.
25. MAUMENE, VILLIERS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 13, 1895, 309.
26. ZUNINO, *Gazz. Chim. Ital.*, 30, 1890, 194.
27. DULLO, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5, 1866, 78.
28. PEAN de SAINT-GILLES, *Ann. Chem. Phys.*, 46, 1856, 57.
29. LOEWE, *Z. Ann. Chem.*, 4, 1851, 550.
30. CRUM W. *Ann. Chem. Phys.*, 41, 1854, 185.
31. BILTZ W., *Ber.*, 39, 1902, 4431.
32. VAN BEMMELEN J. M., *Rev. Trav. Chim. (Pays-Bas)*, 7, 1888, 75.
33. PASCAL P., *C.R. Acad. Sc.*, 178, 1924, 481.
34. WILLSTATTER R., KRAUT H., voir *Ber.* à partir 56 B, 1923, 149.
35. KOHLSCHUTTER H. V., *Kolloid Z.*, 96, 1941, 237.
36. KOHLSCHUTTER H. V., BEUTLER W., SPRENGER L. BERLIN M., *Helv. Chim. Act.*, 14, 1931, 3.
37. KOHLSCHUTTER H. V., BEUTLER W., *Helv. Chim. Act.*, 14, 1931, 305.
38. FRICKE R., *Kolloid Z.*, 49, 1929, 229.
39. BOEHM J., *Z. An. Allg. Chem.*, 149, 1925, 203.
40. HUTTIG G. B. KOSTELITZ, *Z. An. Allg. Chem.*, 187, 1930, 1.
41. BILTZ W., LEHRER C. A., MEISEL K., *Z. An. Allg. Chem.*, 172, 1928, 292.
42. JANDER G., WINKEL A., *Z. An. Allg. Chem.*, 200, 1931, 257.
43. WEISER H. B., MILLIGAN W. O., *Chem. Rev.*, 25, 1939, 1.
44. WEISER H. B., MILLIGAN W. O., PURCELL W. R., *Ind. Eng. Chem.*, 32, 1940, 1487. — 33, 1941, 669.
45. FUNAKI I. K., *J. Electro. Chem. Jap.*, 10, 1942, 103.
46. JDANOV G. S., RAZMANOVA Z. P., *Comm. Acad. Sc. URSS*, 15, 1951, 202.
47. CALVET E., BOIVINET P., NOEL M., MAILLARD A., TERTIAN R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 20, 1953, 99.
48. THIESSEN P. A., THATER K. L., *Z. An. Chem.*, 181, 1929, 417.
49. IMELIK B., MATHIEU M. V., PRETTRE M., TEICHNER S., *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, 651.
50. ADKINS K., *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 1922, 2175.
51. PARRAVANO N., ONORATO E., *Atti Ac. Lincei*, 10, 1928, 475.
52. BLANC G., *Giorn. Chim. Ind. Applic.*, 7, 1924, 3.
53. FRICKE R., JOCKERS K., *Z. An. Allg. Chem.*, 262, 1950, 3.
54. KIESELBACH R., *Ind. Eng. Chem., (Anal. Ed.)*, 16, 1944, 764.
55. WITTIG et coll., *Liebigs Ann. Chem.*, 563, 1949, 114.
56. NALLET A., Thèse Lyon 1955.
57. FISCHER K., *Angew. Chem.*, 48, 1935, 394.
58. MITCHELL J. SMITH D. M., ASHLT E. C., BRYANT W.M.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 63, 1941, 2927.

59. PRETTRE M., IMELIK B., BLANCHIN L., PETITJEAN M.,
Angew. Chem., 65, 1943, 549.
60. TEICHNER S., Thèse Lyon 1950.
61. GUICHARD M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 37, 1925, 62 et 381.
62. IMELIK B., CARTERET Y., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 18, 1951, 864.
63. GUIGNIER A., Radiocristallographie, Dunod, Paris 1945.
64. DUVAL C., LECOMTE J., *J. Chim. Phys.*, 50, 1953, C. 53.
65. DUVAL C., LECOMTE J., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 16, 1948, 764.
20, 1953, 203.
66. ORSINI L., PETITJEAN M., *C.R. Acad. Sc.*, 237, 1953, 326.
MATHIEU M. V., PETITJEAN M., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 21,
1954, 898.
67. LECOMTE J., *Cab. Phys.*, n° 17, 1943, 1.
68. BRUNAUER S., EMETT P. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1935,
1754. — 59, 1937, 2682.
69. BRUNAUER S., EMETT P. H., TELLER, E., *J. Am. Chem. Soc.*,
60, 1938, 309.
70. EMMETT P. H., De WITT T., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, 13,
1941, 28.
71. KRIEGER K. A., *Anal. Chem.*, 16, 1944, 398.
72. MERLIN A., Thèse Lyon 1954.
73. HAHN F. L., THIELER E., *Ber.*, 57 B, 1924, 671.
74. MONTORO V., De ANGELIS M., *Ricerca Sc.*, 13, 1942, 186.
75. BURGERS W. G. CLAASEN A., ZERNIKE I., *Z. Phys.*, 74,
1932, 593.
76. VERWEY E. S., *Z. Krist.*, 91, 1935, 317.
77. MONTORO V., *Chim. Indus. (Italia)*, 25, 1943, 1.
78. PARRAVANO N., MALQUORI G., *Atti II, Congrez. Nat. Chim.*
Pur. et Applic., 1926, 1131.
79. BRESTSNAGER S., *Przenist. Chem.*, 22, 1938, 285.
80. FRICKE R., JOCKERS K., *Z. Naturforsch.*, 2 B, 1947, 453.
81. PLOTNIKOV, *J. Chem. Ind. (Moscou)*, 12, 1935, 271.
82. KRCZIL, Active Tonerde, Enke, Stuttgart, 1939.
83. TRAVERS F., CLAUSE A., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 14, 1947, 209.
84. KRAUT H., FLACKE et SCHMIDT W. VOLMER H., *Ber.*,
75 B, 1942, 1357.
85. GYANI B. P., *J. Phys. Chem.*, 56, 1952, 762.
86. TURKEVITCH J., HILLIER J., *Anal. Chem.*, 21, 1949, 475.
87. PETITJEAN M., Communication personnelle.
88. EBERSPACHER O., *Z. Wiss. Mikrosk.*, 60, 1952, 393.
89. MATHIEU M. V., IMELIK B., Travail non publié.
90. IMELIK B., TEICHNER S., CARTERET Y., *J. Chim. Phys.*, 48,
1951, 438.
91. RUSSEL A. S., COCHRAN C., *Ind. Eng. Chem.* 42, 1950, 1336.
92. KAUS K., FRICKE A., *Z. An. Allg. Chem.*, 166, 1927, 170.
93. ERVIN G., *Acta Cryst.*, 5, 1952, 103.
94. FEITKNECHT W. et coll., *Kolloid. Z.*, 92, 1940, 257. — 93,
1940, 66.

95. EWING F. J., *J. Chem. Phys.*, 3, 203 et 420, 1935.
96. WEYL W. A., New approach to surface chemistry and to heterogeneous catalysis, Pennsylvania State College, 1951.
97. HERMANN, STIPETIC, *Z. An. Alleg. Chem.*, 262, 1950, 258.
98. GOLDSZTAUB S., *Bull. Soc. Fr. Minerale* LIX, 348, 1936.
99. PAPPEE D., TERTIAN R., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 22, 1955, 983.
100. DAY M. K. B., HILL V. J., *Nature (G. B.)* 170, 1952, 539.
101. BROWN J. F., CLARK D., ELLIOTT W. W., *J. Chem. Soc. (London)*, 84, 1953, 84.
102. De BOER J. H., FORTUIN M. H., STEGGARDA J. J., *Proc. Con. Ned. Al. Wet.*, B 57, 1954, 170.
103. REICHERTZ P. P. YOST W. J., *J. Chem. Phys.*, 14, 1946, 495.
104. HOPPE W. Z. *Cristal.*, 91, 1940, 73.
105. Voir par exemple WELLS A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford Press, 1950.
106. BARRETT E. P., JOYNER L. G., HALENDA P., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1951, 373.
107. MONTARNAL P., *J. Phys.*, 14, 1953, 732.
108. CARTERET Y., IMELIK B., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 21, 1954, 65.
109. TRAN HUU THE, Thèse Lyon 1955.
110. TRAMBOUZE Y., TRAN HUU THE, PERRIN M., MATHIEU M. V., *J. Chim. Phys.*, 51, 1954, 425.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	9
Chapitre Premier.	
Techniques expérimentales	19
Méthodes de préparation des gels	19
Analyse chimique	20
Thermogravimétrie	21
Diffraction des rayons X	23
Spectrographie Infrarouge	23
Techniques d'adsorption	24
Chapitre Deuxième	
Préparations d'alumines désorganisées	27
Influence du pH	29
Influence de la température	31
Influence des lavages	32
Purification en milieu alcoolique	33
Chapitre Troisième	
Vieillessement d'un gel d'alumine	36
Vieillessement en milieu acide	38
Vieillessement dans l'eau distillée et en solutions alcalines	39
Chapitre Quatrième	
Activation des gels d'alumine	42
Traitement en vitesse infiniment lente de montée de tem-	
pérature	43
Traitement en vitesse finie de montée de température	51
Chapitre Cinquième	
Structure des alumines désorganisées	58
Structure de la boehmite	60
Structure du gel purifié à la potasse alcoolique	62
Structure des sels d'aluminium	64
Structure du gel ammoniacal et son évolution au cours	
des lavages	66
Conclusions	68
Chapitre Sixième	
Analyse thermique différentielle des gels d'alumine désorga-	
nisée	70
Gel précipité à pH 5,1	72
Produits d'hydrolyse du méthylate d'aluminium	72
Gel purifié à la potasse alcoolique	73
Conclusions	75
Bibliographie	80

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

ETUDES DES HYDROXYDES ET OXYDES METALLIQUES

PAR SPECTROMETRIE INFRA-ROUGE

Vu : Les Membres du Jury,

M. PRETTRE

J. COLONGE

R. PARIS.

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

R. DOUIN

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 11 octobre 1955

Le Recteur,

A. ALLIX

LYON
IMPRIMERIE SIBILAT
32, Rue Molière
1956
